



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued
Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés et la petrochimie



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE
Présenté pour l'obtention du diplôme de
MASTER ACADIMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par :

BEN KAHLA Oumaima

GUERMIT Oum El kheir

MANANE Nerdjes

SALHI Khalida

ZIDI Safa

Thème

***Etude bibliographique des nanocomposites
et de leurs applications***

Soutenu publiquement : 05/06/2023

Encadreur : AMINA TABET Univ. El Oued

Président : NACER CHAABIA Univ. El Oued

Examineur : SOUHILA MENACEUR Univ. El Oued

Année Universitaire 2022/2023

Remercîments

Dieu soit loué, qui nous a éclairés sur le chemin de la connaissance et de la connaissance et je remercie dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

je remercie, Mme "Amina Tabet ", professeur, encadreur de ce mémoire, pour ses conseils et critiques pertinents pour améliorer ce travail.

Je tiens à remercier aussi les membres de jury, qui ont accepté de donner leurs temps et attentions, pour examiner ce mémoire malgré leurs innombrables occupations.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants qui ont partagé leurs connaissances, pendant ces cinq années d'études tous les personnels administratifs sans distinction.

J'adresse mes reconnaissances à mes parents pour leurs sacrifices pour que je puisse étudier. Nous consacrons cet humble travail à nos camarades et à tous ceux qui nous ont aidés à ceux qui nous ont ouvert la voie pour apprendre.



الإهداء

أيام مضت من عمرنا بدأناها بخطوة وها نحن اليوم نقطف ثمار مسيرة أعوام كان هدفنا فيها واضحا وكنا نسعى في كل يوم لتحقيقه و الوصول إليه مهما كان صعبا وها نحن وصلنا وبيدينا شعلة علم وسنحرص عليها كل الحرص حتى لا تنطفئ... وشكرا لله أولا و أخيرا على إن وفقنا لهذا....

" أهدي تخرجي "

إلى من كلله الله بالهيبة و الوقار إلى من علمني العطاء بدون انتظار إلى من أحمل اسمه بكل افتخار ... إلى من إعطاني ولا يزال يعطيني بلا حدود ، إلى من رفعت رأسي عاليا افتخارا به ...

" أبي العزيز حفظه الله "

إلى ملاكي في الحياة قرة عيني وأعز ما أملك... غاليتي... التي سهرت وكانت معي في كل حالاتي وظروفي و ضغوطاتي يكفي أن تعرفي أن لكي ابنة تنتظر فرصة لأقدم لك الروح و القلب والعين هدية لما قدمتيه... لطالما عاهدتك بالنجاح ها أنا اليوم أتممت وعدي و أهديته إليك...

"أمي الحبيبة حفظها الله "

إلى من راهنو على نجاحي... ويذكروني بمدى قوتي و استطاعتي ، أولئك الذين يؤمنوا بشجاعتي مهما ضعفت و ارتخيت... واقفين خلفي مثل ظلا مهما كثرة تخطباتي ... رزقت بهم سندا و ملاذ أول وأخير...

"أميرة ، ابتهاج "

إلى رفاق الخطوة الأولى والخطوة الأخيرة إلى من كانوا في سنوات العجاف سحابا ممطرا الى كل من له الفضل علي وكل من اسمهم معي في انجاز هذا العمل أنا ممتنة جدا

"صديقاتي"

الحمد لله على ما تبقى ، وعلى ما هو آت ، الحمد لله دائما وابدا

بن كحلة أميمة





الإهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ والحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على آخر الأنبياء والمرسلين رسول الله محمد وعلى آله وصحبه ومن تبعهم بإحسان إلى يوم الدين أجمعين، أمّا بعد: فأني أحمّد الله جلّ وعلا على ما آتاني فضله .

لحظة لطلّاما انتظرتها وحلمت بها وأخيرا عانقت حلمي الجميل فالحمد لله أكملت مسيرتي الجامعية أهدي تخرجي

إلى من كلله الله بالهبة والوقار , إلى من أحمل أسمه بكل افتخار, إلى النور الذي أنار دربي والسراج الذي لا ينطفئ نوره أبدا والذي بذل جهد السنين من اجل أن أعتلي سلالم النجاح والذي العزيز " يوسف زيدي " أدامك الله ورعاك لتكون منارة دائمة في حياتي.

إلى من أفضلها على نفسي , إلى ملاكي في الحياة , إلى معنى الحب ومعنى الحنان والتفاني إلى من كان دعائها سر نجاحي التي ضحت من أجلي, ولم تدخر جهداً في سبيل إسعادي على الدوام أُمي الحبيبة " الربح بولبدواي " .

إلى اغلي ما املك في هذه الدنيا زهراتي أخواتي : هبة الرحمان , رحيل .

إلى قرة عيني ومصدر فخري إخوتي : محمد إسلام , أحمد ياسين , منتظر أيوب .

إلى رفقاء الدرب الرائعين أشكرهم على وجودهم في حياتي وتشجيعي دائماً ودفعي نحو الأمام . " شافية , أم الخير , علياء , إيناس , سارة , سهى " .

إلى الأقارب الذين وقفوا إلى جانبي , فأمنياتهم اللطيفة لي بالنجاح ودعمهم وتشجيعهم, مكّنتني اجتياز مرحلة من مراحل حياتي عائلة زيدي وعائلة بولبدواي , فلكم جزيل الشكر .

إلى صاحبة الخلق الرفيع والذوق العالي أستاذتي الغالية " أمينة ثابت " بارك الله فيك لكي مني في يوم تخرجي جزيل الشكر على كل ما قدمتيه.

إلى كل هؤلاء اهدي عملي المتواضع , راجية من الله أن تكون نافذة علم وان ينفعنا وينفع بنا .

زيدي صفاء





الإهداء

نشكر الله القدير أولاً ونحمده إن وفقنا للقيام بهذا وإتمامه ويسره لنا والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وأهله

إلى تلك الإنسانية العظيمة التي تمننت إن تتحقق أمنيتها بتخرجي ,إلى التي لم اشبع من أنفاسها وواريتها
الثرى روح " أمي الغالية سبع رحيمة" رحمها الله

إلى من كان عزي وقوتي في دربي ,إلى من دعمني في مشواري الدراسي وكان ورائي في كل خطوة "أبي
عزيزي قرميط كمال" حفظه الله

اهدي تخرجي إلى رمز الحنان والعطف ,ذات القلب الكبير من كانت يد العون والثقة "جدتي يحي الشريف
يمينه "حفظها وأدامها الله لنا

إلى سندي ومسندي وأماني ومأمني إخوتي : "عبد المجيد محمد علي بثينة جهاد"

إلى من كان ولا زالوا عوناً وكتفاً لي , من جعلني أتمسك بالدراسة والنجاح خوالي وخالاتي :

"لخضر, سفيان ,فؤاد ,دليلة ,سامية ,كريمة ,سعيدة"

إلى معنى الصداقة والوفاء إلى رمز الأخوة صديقاتي وزميلاتي وبالأخص :

"سارة, إيناس ,غنية ,ملاك ,علياء"

أهدي هذا العمل المتواضع إلى كل أحبتي وأعزائي ونسال الله التوفيق والسداد.

قرميط أم الخير





الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

و ها قد مرت سنوات الجد و السهر نختمها بأسطر لا تكفيها و لن تروي ما عشناه من
مشاعر حزن و فرح و خوف و أمل .

ها قد وصلنا إلى الختام فالحمد لله الذي أنعمنا بعطفه و توفيقه

إلى من قاد قلوب البشرية لبر الأمان سيد البشر محمد صلى الله عليه و سلم.

إلى من ناله التعب و الإرهاق ,إلى من تحمل قسوة الحياة أبي نور عيني و مهجة قلبي و
أمير فؤادي " طال الله عمرك ". "عز الدين معنان "

أمي حبيبة قلبي وصديقة روعي أنت من نسبت لي الأمل و زرعت الحب بقلبي و أوصلتني
إلى بر الأمان أهديك أحلى الكلام و أبهى السلام أدامك الله لي " طيب الله خطاك ". "حبيبة
تماسيني "

إلى أحبتي إخوتي مسندي و أعمدتي بالحياة زكرياء, يونس, محمد الباري إيناس, هارون ,
حفظكم الله رعاكم من كل سوء دمت لي سنداً لا يميل لكم مني خير الدعاء.

إلى أنيس روعي جعلك الله لي من خير الأقدار و أجملها "م, ج ".

تحياتي لكل عائلتي تماسيني, معنان جعلكم الله من عباده المكرمين و المقربين جعلكم الله في
مقام العالين .

و في الختام نسأل الله العظيم رب العرش الكريم أن يوفقنا لما فيه خير و يجعلنا ممن ينفعون
بعلمهم و ممن يثابون عليه يوم القيامة .

معنان نرجس





الإهداء

بعد الشكر والثناء للواحد الأحد جل وعلا

اهدي ملخص هذا العمل إلى من عجز لساني عن شكرها إلى الشمعة التي ذابت من أجل أن تضئ لي

درجة الحنان "أمي" الغالية أطل الله في عمرها

إلى من صنع من امرأة وكان سندي في هذه الدنيا وكان مرشداً و دليلاً إلى من تحمل مشاق دربي

بطبيب خاطر، إلى تلك الروح التي صعدت إلى ربها وأمدتني بقوة

"روح أبي" رحمه الله واسكنه فسيح الجنان

إلى دعامتي في الحياة : بسمة، انتصار، أية الرحمان ، محمد العيد ، نوح

إلى من بعث في نفس الثقة والأمان إلى البراعم : احمد ، سيف الإسلام ، محمد أيمن

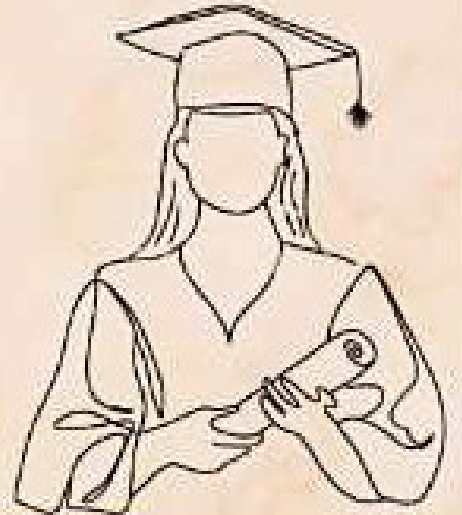
إلى كل من تشرفت بصداقتهم وكرمت بصحبتهم ، إلى رفيقاتي التي تقاسمت معهن الحلاوة

ومرارة في هذا البحث

إلى كل من كان له الفضل في مدنا بالعون من قريب أو من بعيد بعيد إلى زملاء الدراسة

في القسم الهندسة الكيميائية

صاحي خليفة



Résumé :

Les travaux de cette étude ont permis de contribuer à la compréhension et au développement des matériaux nano composites. L'étude porte, d'une part, sur une généralité détaillée des composites et nano composites. Présentons les classifications, les types, les propriétés, les avantages, les méthodes d'élaborations et morphologie, les divers domaines d'application qui provient de ses excellentes caractéristiques.

D'autre part nous avons fait une Comparaison entre deux travaux scientifiques liés à la synthèse et à la synthèse verte dans le domaine des nano composites.

les mots clés :

Nano composite, Morphologie, Synthèse verte, Synthèse verte

ملخص :

تطرقنا خلال هذا العمل إلى دراسة حول المركبات النانوية و تطبيقاتها ففصلنا خلالها كل من أنواع، خصائص، مرفولوجية، و مجالات تطبيق المركبات النانوية كما قمنا بإجراء مقارنة حول تجربيتين علميتين تخص عمليات التوليف و التخليق الأخضر بمجال المركب النانوي .

الكلمات المفتاحية :

المركب النانوي، مرفولوجية، التوليف الأخضر، التخليق الأخضر

Liste des abréviations

PMMA: Poly méthacrylate de méthyle

ATG : Analyse thermogravimétrique.

HRR: Heat Rate Release.

HC: Chaleur de combustion.

POE : Poly Oxyde Ethylène.

PLA: Polylactide.

MMT: Montmorillonite sodée.

DRX : Diffraction des rayons X.

MET : Microscope électronique à transmission.

UV: Ultra-violet .

IR : Infrarouge.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier.

MEB : Microscope électronique à balayage.

PDDS: nano composite à matrice 4,4'-diaminodiphenyl sulfone et le renfort.

DMF : N, N-Diméthyle formamide .

Sommaire

Remerciements	I
Dédicaces.	II
Résumé.....	VII
Liste des abréviations	VIII
Sommaire.....	IX
Liste des figures.....	XII
Introduction Générale.....	01
Références	03

Chapitre I : Généralités sur les Nano-Composites .

1- Historique sur les nano-composites	05
2- Définition d'un matériau nano composite	06
3- Types des nano composites	07
3.1-micro composite	08
3.2- nano composite intercalé.....	08
3.3-nano composite exfolié.....	08
4-Classification des nano composite.....	09
4.1- Classification suivant la matrice.....	09
4.2- Classification suivant le renfort et la charge.....	09
4.2.1- Nano charge à une dimension nanométrique (feuillets).....	09
4.2.2- Nano charge à deux dimensions nanométriques (nano fibres).....	10
4.2.3-Nano charge à trois dimensions nanométriques (nanoparticules).....	10
5-Propriétés des nano composites.....	10
5.1- Propriétés mécaniques.....	10
5.2- Propriétés thermiques.....	10
5.2.1- La stabilité thermique.....	10
5.3- Propriétés aux feux.....	11
5.4- Propriétés barrière.....	12
5.5- Propriétés électriques.....	13
5.6- Propriétés optiques.....	13
5.7-Propriétés rhéologiques.....	13
5.8- Propriétés catalytiques.....	13
5.9-Autres propriétés des nano composites.....	14

5.9.1-Stabilité dimensionnelle.....	14
5.9.2-Conductivité ionique.....	14
5.9.3-Influence sur la biodégradabilité.....	14
6-Constituants des nano composites.....	15
6.1- la matrice.....	15
6.2- Renfort.....	16
6.3- Les charges.....	16
Références.....	17

Chapitre II: Méthodes D'élaboration et de caractérisation des nano composites.

1-Morphologie des nano composites.....	21
2- Analyse des morphologies.....	22
2.1-La diffraction des Rayons X (DRX)	22
2.2-La microscopie Électronique à Transmission (MET).....	24
3-Technologie des nano compsites Polymer/argile.....	25
3.1-voies d'élaboration d'un matériau hybride organique/inorganique.....	25
3.1.1- Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution.....	26
3.1.2- Intercalation de polymère par la polymérisation in situ.....	26
3.1.3- Intercalation du polymère à l'état fondu.....	27
4-Préparation des nanocomposites.....	27
4.1-Polymérisation in-situ.....	28
4.2. Mélange à l'état fondu.....	29
4.3. Mélange en solution.....	31
4.4. Synthèse template (technologie sol-gel).....	32
5-Domains et application des nano composites.....	32
5.1-Industrie automobile	32
5.2-Aérospatiale	33
5.3-Électronique.....	33
5.4-Énergie	34
5.5-Médical	34
5.6-Emballage alimentaire.....	35
5.7-Sports et loisirs	35
5.8-Environnement	36
6-Les limites des nanoacomposites.....	37

7- Avantages des nanocomposites.....	37
Références	39
Chapitre III : Résultats et discussion	
1-Techniques de caractérisation expérimentales des nanocomposites.....	43
1.1- Analyses spectrométriques.....	43
1.1.1- Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)	43
1.1.1.1- principe	44
1.1.1.2-Appareillage.....	44
1.1.2- Microscopie électronique à balayage (MEB)	45
1.1.2.1-principe.....	45
1.1.2.2-Appareillage	46
1.1.3- Spectroscopie UV visible.....	46
1.1.3.1-principe	47
1.1.3.2-Appareillage.....	47
1.1.4-Micro-Spectrométrie Raman	48
1.1.4.1-principe	49
1.1.4.2-Appareillage.....	50
2- Généralité sur les colorants.....	51
2.1. Définition Un colorant.....	51
2.2 -Classifications des colorants	51
2.2.1-Les colorants acide ou anionique	51
2.2.2-Les colorants basique ou cationique.....	52
2.2.3-Les colorants réactifs.....	53
2.2.4-Les colorants développés ou azoïques insoluble.....	53
2.2.5-Les colorants de cuve	53
2.2.6-Les colorants directs ou substantifs	54
2.2.7-Les colorants à mordant	54
3-Modélisation des nano-composites	55
4-Comparaison entre deux travaux scientifique dans le domaine des nanocomposites	56
5-Déscussion.....	58
Conclusion générale.....	59
Références.....	60

Liste des figures

Figure 1.1 : Structures des nano composites .

Figure 1.2: Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.

Figure 1.3: Les types de les nano-composites.

Figure 1.4 : microcomposite (1), nanocomposite intercalé (2), nanocomposite exfolié (3) .

Figure 1.5 : Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort.

Figure 1.6: Tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers d'un film de nanocomposites.

Figure 1.7: Dégradation accélérée d'un Polylactide (PLA) avec 4% de MMT.

Figure 1.8: Différentes familles de matrices.

Figure 1.9 : Principaux matériaux de renfort.

Figure 2.1: Schéma des morphologies rencontrées lors de la préparation des nanocomposites.

Figure 2.2 Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X : (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée .

Figure 2.3 : Schéma de principe du microscope électronique

Figure 2.4 : Élaboration de nano composites par voie direct en solution

Figure 2.5 : Schéma de principe de l'intercalation par mélange à l'état fondu

Figure 2.6: Schéma de la préparation des nanocomposites.

Figure 2.7: Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire.

Figure 2.8 : Structure de nano composites polystyrène-argile par polymérisation in-situ .

Liste des figures

Figure 2.9: Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.

Figure 2.10 :Schéma de l'élaborationde nano composites par mélange en solution.

Figure 2.11: Application des nano composites dans Industrie automobile.

Figure 2.12: Application des nano composites dans Aérospatiale.

Figure 2.13 : Application des nano composites dans Électronique .

Figure 2.14 : Application des nano composites dans Énergie .

Figure 2.15: Application des nano composites dans Médecine .

Figure 2.16 : Application des nano composites dans Emballage alimentaire .

Figure 2.17: Application des nano composites dans Sports et loisirs .

Figure 2.18 : Application des nano composites dans Environnement.

Figure 3.1 :Le spectre électromagnétique

Figure 3.2 : Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier « Bruker Alpha ».

Figure 3.3 : Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c).

Figure 3.4 : Microscopie électronique à balayage « tabletop microscope, model (TM-1000) »

Figure 3.5 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double faisceau.

Figure 3.6 : Spectrophotomètre UV-Vis Hitachi-U 3000.

Figure 3.7 : Transitions électroniques conduisant à la diffusion Raman.

Figure 3.8 : Micro-Spectrométrie Raman .

Liste des figures

Figure 3.9 : Structure chimique du méthyle orange (MO) .

Figure 3.10 : la structure de vert brillant .

Figure 3.11: Structure du Noir Réactif .

Figure 3.12 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble .

Introduction

Les nano composites ont suscité un grand intérêt dans l'industriel et le milieu académique car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou les micros.

Ces améliorations peuvent interpréter, une augmentation de la résistance à la chaleur, une inflammabilité et une augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables, une diminution de la perméabilité aux gaz, des modules élevés. L'amélioration de ces propriété s'appartient d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile (facteur de forme, exfoliation, dimensions, ...), l'interaction renforts-polymère.

Depuis les travaux précurseurs effectués au centre de recherche de Toyota sur les Nano composites au début des années 90, les nanocomposites polymère/argile trouvent de nombreuses applications dans l'industrie et ont fait l'objet de nombreuses recherches universitaires. [1],[2]

De nombreux efforts se sont multipliés et ont permis à des nouvelles applications industrielles. Ceux des revues ,qui faits, articles et brevets afférents sont en grande disponibilité dans la littérature.

Les matériaux plastiques et plus spécifiquement, les polymères se sont largement imposés dans de nombreux secteurs tel que l'automobile, encore l'emballage ou l'agriculture ou ils assurent un rôle de protection et de conservation favorisant une meilleure qualité de vie.

Les polymères ont pris depuis un siècle une importance de plus en plus grande dans notre quotidien. On les retrouve principalement dans les plastiques ,les colles ,les peintures, mais aussi dans les textiles. Ils ont également investi des domaines d'application qui ne leur étaient pas destinés en raison de leurs propriétés isolantes et mécaniques. Ils ont remplacé progressivement les matériaux composites classiques. [3,8]

Dans cette optique, les trois chapitres de cette thèse vont se répartir de la manière suivante :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique générale sur les nano composites (définition, propriétés, composants, etc.).

Le deuxième chapitre présente les technologies, les domaines, l'application des nano matériaux composites, les avantages, la morphologie et leur méthode d'analyse.

Et nous avons conclu le troisième chapitre par les technologies des nano composites en présentant une discussion de quelques travaux de recherche.

Référence

- [1] Heeger, A. J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, 2001, vol. 73, no 3, p. 681.
- [2] Ihnatsenka, S., Crispin, X., & Zozoulenko, I. V. Understanding hopping transport and thermoelectric properties of conducting polymers. *Physical Review B*, 2015, vol. 92, no 3, p. 035201.
- [3] Casado, N., Hernandez, G., Sardon, H., & Mecerreyes, D. Current trends in redox polymers for energy and medicine. *Progress in Polymer Science*, 2016, vol. 52, p. 107-135.
- [4] Pan, T. J., Zuo, X. W., Wang, T., Hu, J., Chen, Z. D., & Ren, Y. J. Electrodeposited conductive polypyrrole/ polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2016, vol. 302, p. 180-188.
- [5] Paul, D. R., & Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 2008, vol. 49, no 15, p. 3187-3204.
- [6] Koo, J. H. Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications. McGraw-Hill Education, 2019.
- [7] Wan, M., & Li, J. Synthesis and electrical–magnetic properties of polyaniline composites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, vol. 36, no 15, p. 2799-2805.
- [8] Junges, F., Beauvalet, M. S., Leal, B. C., Casagrande, A. C., Mota, F. F., Mauler, R. S., & Casagrande Jr, O. L. UHMWPE-layered silicate nanocomposites by in situ polymerization with tris (pyrazolyl) borate titanium/clay catalyst. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2009, vol. 20, p. 472-477

Chapitre I : Généralités sur les Nano-Composites .

1- Historique sur les nano-composites :

Au début des années 1990, une nouvelle famille de matériaux appelés "nano composites" est née .Ils se caractérisent par une dispersion de feuillets nanométriques de matériau aluminosilicate dans une matrice polymère. Ceci engendre une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du polymère, [1-5].

Ces nano structures sont fabriquées par les organismes biologiques (bactéries, cellules...) et (montrent) un degré de complexité supérieur à celui des nanomatériaux synthétisés par l'être humain [6]. La plupart de ces nano composites naturels sont d'origine organique ou inorganique.

Au cours des siècles préexistants , les exigences de la vie courante a poussé l'être humain à améliorer les propriétés de certains matériaux en combinant deux phases aux caractéristique différentes. Pas seulement à l'échelle micrométrique, mais même au niveau nanométrique. On regagner à travers l'histoire des exemples de matériaux très antique que l'on peut scruter comme des nano composites même si cette accession n'a bien manifestement pas été voulue au début .On peut citer à intituler d'exemple, colorations de peintures mayas qui on vérité sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe Plus encore, certaines poteries de la renaissance italienne à base de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction [7].

Et aujourd'hui, les nano composites sont largement utilisés dans diverses applications industrielles en raison de leurs propriétés améliorées, notamment la résistance mécanique accrue, la résistance thermique améliorée et la conductivité électrique supérieure. Les domaines d'application comprennent l'aérospatiale, l'automobile, l'électronique, la médecine, les emballages alimentaires, les revêtements, les matériaux de construction, etc. [8]

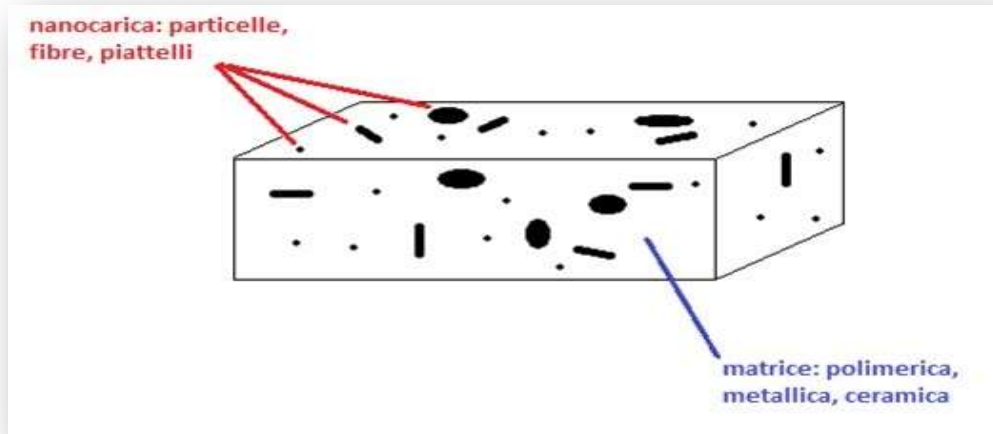
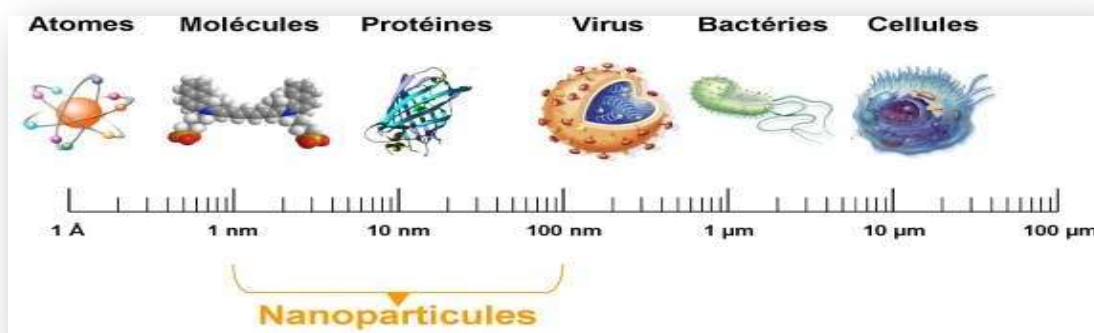


Figure 1.1: Structures des nano composites .

2-Définition d'un nano composite :

Nano composite, le mot est exagérément appliqué en ce moment, à-peu-près galvaudé, et malgré cela ces matériaux ne datent pas d'hier. Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au minimum deux phases et qu'il combine les avantages en limites de propriétés de chacun de ses constituants pris individuellement tout en minimisant leurs inconvénients [9,10]. Cette définition très générale s'accorde à assembler une variété de matériaux tels que le bois, l'os, les mélanges de polymères non miscibles. Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement différentes et séparés par une interface clairement définie

Une autre approche consiste à définir comme un matériau à deux phases, dont l'une(généralement la charge) est de dimension nanométrique (10^{-9} m), la seconde phase étant généralement la matrice, Les nano composites sont généralement obtenus en dispersant de petites quantités (1 à 5% en poids) de nanoparticules organiques ou inorganiques dans une matrice [11].



3-Types des nano composites :

trois types de nano composites peuvent être obtenus avec de l'argile dans une matrice polymère , Selon la nature des composants utilisés [13].

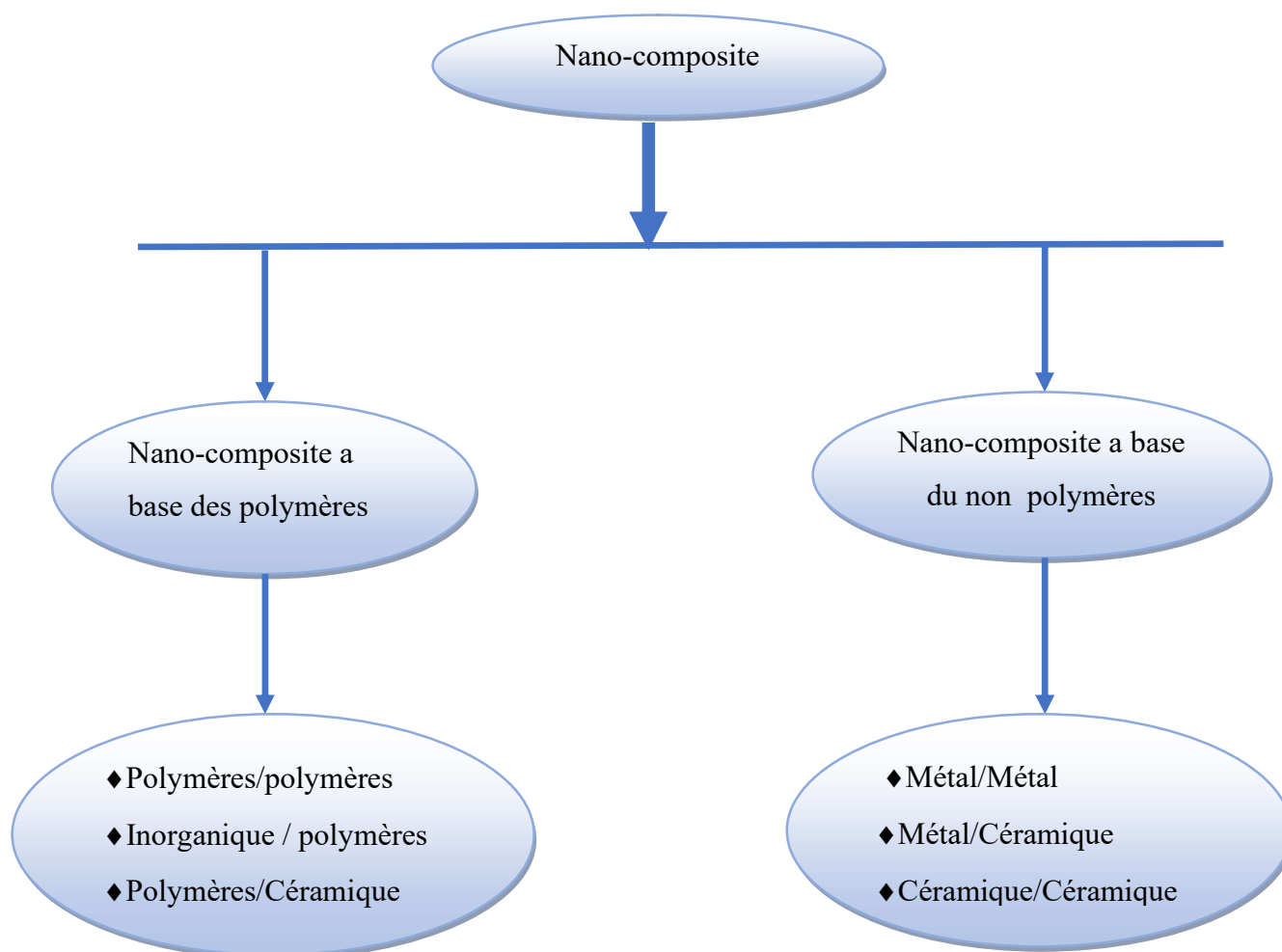


Figure 1.3: Représente les types de les nano-composites.

3.1-Micro composite :

Le polymère n'est pas ajout entre les couches de silice pour l'argile. . Les phases sont séparées et non miscibles ; le polymère est incompatible ou très mal compatible avec l'argile ; cette classe n'a pas de propriétés intéressantes par rapport au polymère de départ .

3.2-Nano composite intercalé :

Une quelque fois nombreux chaîne polymère est intercalée entre les couches d'argile. Le résultat est une structure proportionnellement organisée et expansive avec une alternance de couches polymères et inorganiques.

3.3-Nano composite exfolié :

Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont entièrement et régulièrement réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet d'augmenter l'interaction polymère/argile, d'augmenter fortement la surface de contact et de créer les propriétés uniques de ce type de nanocomposite.

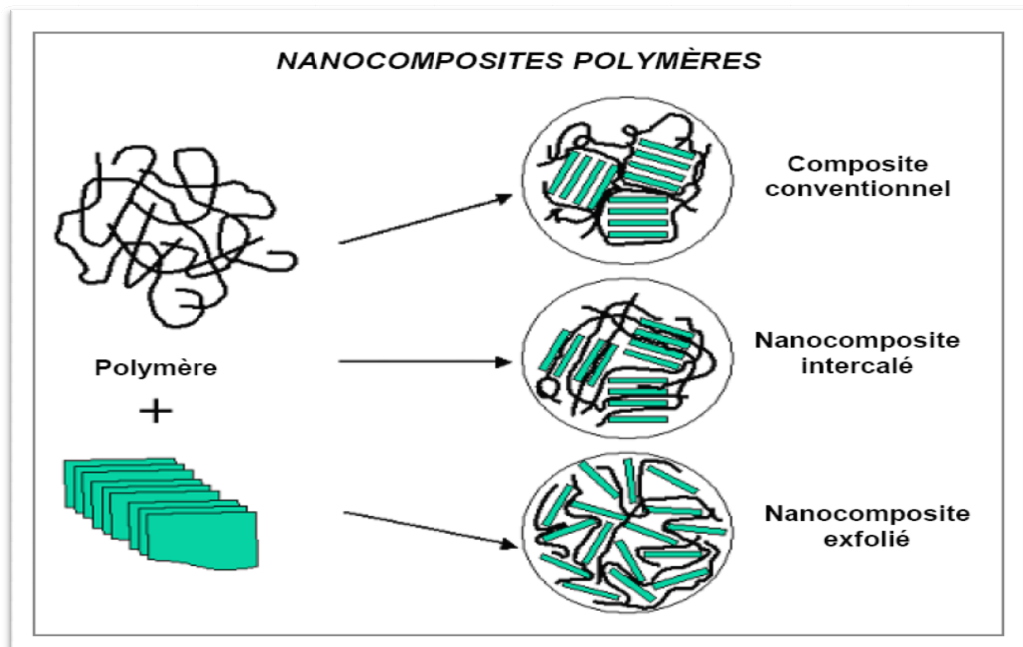


Figure 1.4: micro composite (1) , nano composite intercalé (2), nano composite exfolié (3)

4-Classification des nano composite :

Les nanocomposites peuvent être classés en fonction de la nature de la matrice utilisée. : [14]

4.1- Classification suivant la nature de la matrice :

- les Matériaux Composites à matrice organique ou polymérique (200 à 300 °C)
- les Matériaux Composites à matrice métallique (600°C) .
- les Matériaux Composites à matrice céramique (1000°C) .

4.2-Classification suivant la forme de nano charge (renfort) :

Dans la définition convenu des nano composites, les renforts obligent avoir au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et donc C'est possible être classés en fonction de leur géométrie . (figure 1.5) [15] .

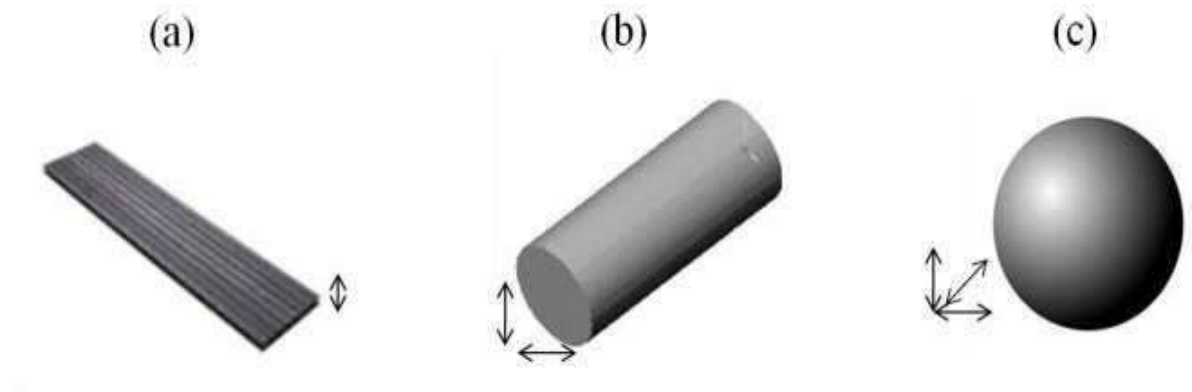


Figure 1.5: Classification des nano composites selon la géométrie du renfort.

4.2.1- Nano charge à une dimension nanométrique (feuillets) :

Deux autres de l'ordre du micromètre et avec une dimension de organiser l'ordre du nanomètre [16] .

4.2.2- Nano charge à deux dimensions nanométriques (nano fibres) :

Deux dimensions de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande [17] .

4.2.3-Nano charge à trois dimensions nanométriques (nanoparticules) :

Ce sont des charges dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre.

5-Propriétés des nano composites :

Les nano composites présentent plusieurs propriétés améliorées par rapport aux matériaux de base .

5.1- Propriétés mécaniques :

Le terme "propriétés mécaniques" est souvent utilisé dans la littérature pour désigner les notions de rigidité (résistance à la déformation élastique) et de ténacité (résistance à la propagation des fissures), et pour certaines applications la rigidité des polymères solides s'est parfois révélée insuffisante. L'ajout de charges rigides traditionnelles (fibres de verre, noir de carbone, talc ou silice) aux polymères donne des composites plus rigides mais moins ductiles. L'augmentation de la rigidité du matériau est directement liée à l'augmentation du module de Young [18].

5.2-Propriétés thermiques :

Lorsque des phyllosilicates sont ajoutés aux polymères, les principales améliorations souhaitées sont des augmentations à la fois de la stabilité thermique et de l'ignifugation.

5.2.1- La stabilité thermique :

La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de sa stabilité

thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère[19] . L'amélioration de la stabilité thermique de nano composites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein [20] dans le cas d'un système PMMA/montmorillonite intercalée (10 % en masse). Cette étude a montré que le PMMA intercalé entre les feuillets d'argile résiste à une dégradation thermique dans des conditions où la matrice PMMA seule est complètement dégradée.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) de ces matériaux indique que les nano composites à matrice PMMA linéaire ou réticulé possèdent une température de décomposition de 40°C à 50°C supérieure à celle du PMMA pur. L'amélioration de la stabilité thermique des polymères est attribuée à l'effet barrière induit par les feuillets d'argile exfoliés qui ralentissent à la fois 'incorporation de l'oxygène de l'air dans le matériau et la diffusion des gaz de décomposition vers l'extérieur (produits volatils générés lors de la décomposition du matériau). La combustion deviant anise plus difficult [21].

5.3-Propriétés au feu:

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques , notamment dans les domaines du bâtiment et du transport. L'addition de produits anti-feu halogénés classiques représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, un intérêt considérable a été accordé à ce type de matériaux [22] .

Le cône calorimètre est la méthode la plus employée pour évaluer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR : Heat Rate Release), la chaleur de combustion (Hc) et la production de monoxyde de carbone et de fumée. Le taux de chaleur libérée, et plus particulièrement son maximum, est le paramètre le plus significatif de la résistance au feu [21],[23].

5.4-Propriétés barrière :

L'utilisation de nanocharges dans la matrice polymère a un effet notable sur ses propriétés, notamment en termes de propriétés barrières. Les premières études sur les avantages de l'utilisation de nano composites pour améliorer les propriétés barrières ont été menées par Yano et al [24]. Leurs recherches ont révélé que l'introduction d'un faible pourcentage de nano charges lamellaires dans une matrice polyamide diminuait significativement la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et à la vapeur d'eau. En fait, la réduction était jusqu'à 10 fois supérieure à celle du polymère [25].

L'ajout de nano charges aux polymères barrières est connu pour améliorer leurs propriétés. Ceci est réalisé en créant un chemin qui est alambiqué et provoque un retard dans la diffusion des molécules gazeuses qui passeraient autrement à travers la matrice polymère. Essentiellement, lorsque des nanoparticules imperméables sont incorporées dans un polymère, toutes les molécules qui tentent de pénétrer sont obligées de naviguer autour des nanoparticules de manière sinueuse, ce qui entraîne un mouvement aléatoire à travers une voie complexe [26], comme représenté sur la figure (1.6).

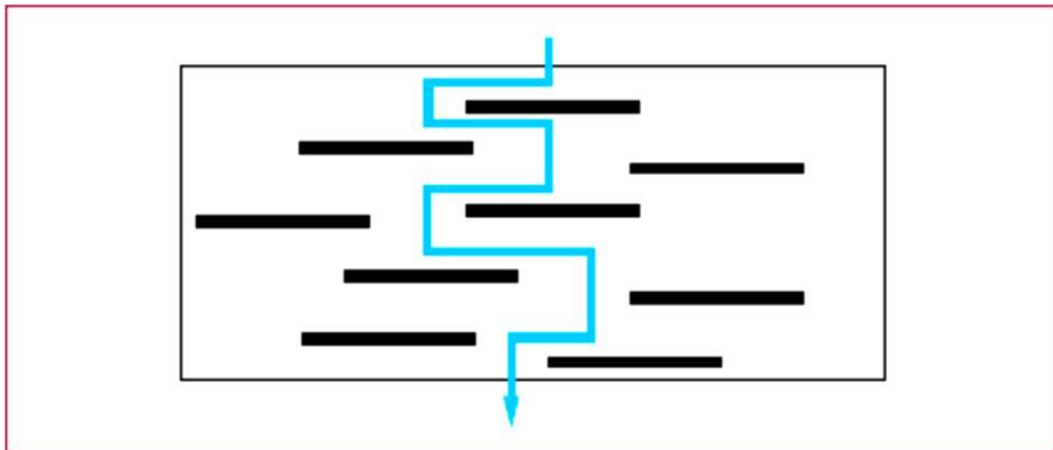


Figure 1.6: Tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers d'un film de nanocomposites [27].

5.5-Propriétés électriques :

L'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique la con Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs.

5.6- Propriétés optiques :

Les propriétés optiques particulières des nanocomposites sont un atout supplémentaire qui pourrait leur ouvrir un grand nombre d'applications. En fait, les matériaux, bien que chargés électriquement, sont étonnamment visibles et transparents, apparemment 10 à 100 fois plus gros que leur épaisseur. Ainsi, le fait que la transparence puisse être associée à de bonnes propriétés mécaniques est certainement un avantage dans des applications telles que l'emballage. Dans d'autres domaines, tels que les guides de lumière (par exemple, les coupleurs de fibres, les séparateurs ou les capteurs), les nanocomposites renforcés en couches sont à l'étude et pourraient également être utilisés. [28] .

5.7- Propriétés rhéologiques :

Il est important de comprendre la rhéologie des polymères après l'addition de nano charge car ce paramètre régit la transformabilité du nano composite. Il est généralement établi que la viscosité des nano composites à faible taux de cisaillement augmente avec la concentration en charge. [29] Très souvent, un comportement proche de celui du solide est observé, ce qui est attribué au bourrage physique ou à la percolation des couches de silicate réparties de façon aléatoire en raison de leur anisotropie.[30] Pour des taux de cisaillement élevés, un comportement d'amincissement par cisaillement est observé . [29] Il a été suggéré que ceci est le résultat de l'alignement des couches de silicate dans la direction du flux à taux de cisaillement élevé.

5.8- Propriétés catalytiques :

La modification des propriétés catalytiques de nanoparticules manufacturées est illustrée par l'exemple des nanoparticules d'Or.

5.9-Autres propriétés des nanocomposites :

5.9.1-Stabilité dimensionnelle :

Les travaux de la littérature ont montré que la présence de charges stratifiées se traduit par un coefficient de dilatation plus faible, ce qui est un facteur important dans la mise en œuvre.

5.9.2-Conductivité ionique:

Wu et Vaia et al. Ouvre la voie à l'utilisation de nano composites en couches pour les électrolytes solides. Waya et al. La conductivité ionique du mélange POE/montmorillonite est plus stable à température ambiante par rapport au POE/LiBF₄ classiquement utilisé .

5.9.3-Influence sur la biodégradabilité :

L'incorporation de Montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci. Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique, ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture.

La figure suivante montre la dégradation d'un (PLA) avec un renforts de 4 %



Figure 1.7 : Dégradation accélérée d'un Polylactide (PLA) avec 4% de MMT

6-Constituants des nanocomposites :

Un nanocomposite est un matériau solide multi phase, généralement constitué d'une matrice massive avec une phase de renfort et des charges nanométrique de propriétés distinctes , causées des différences chimiques et structurales. [31] .

6.1- La matrice :

C'est la partie qui garantit la cohésion de tous les constituants de matériau nanocomposant, se découvre à une nature différente soit polymère, céramique ou métal .

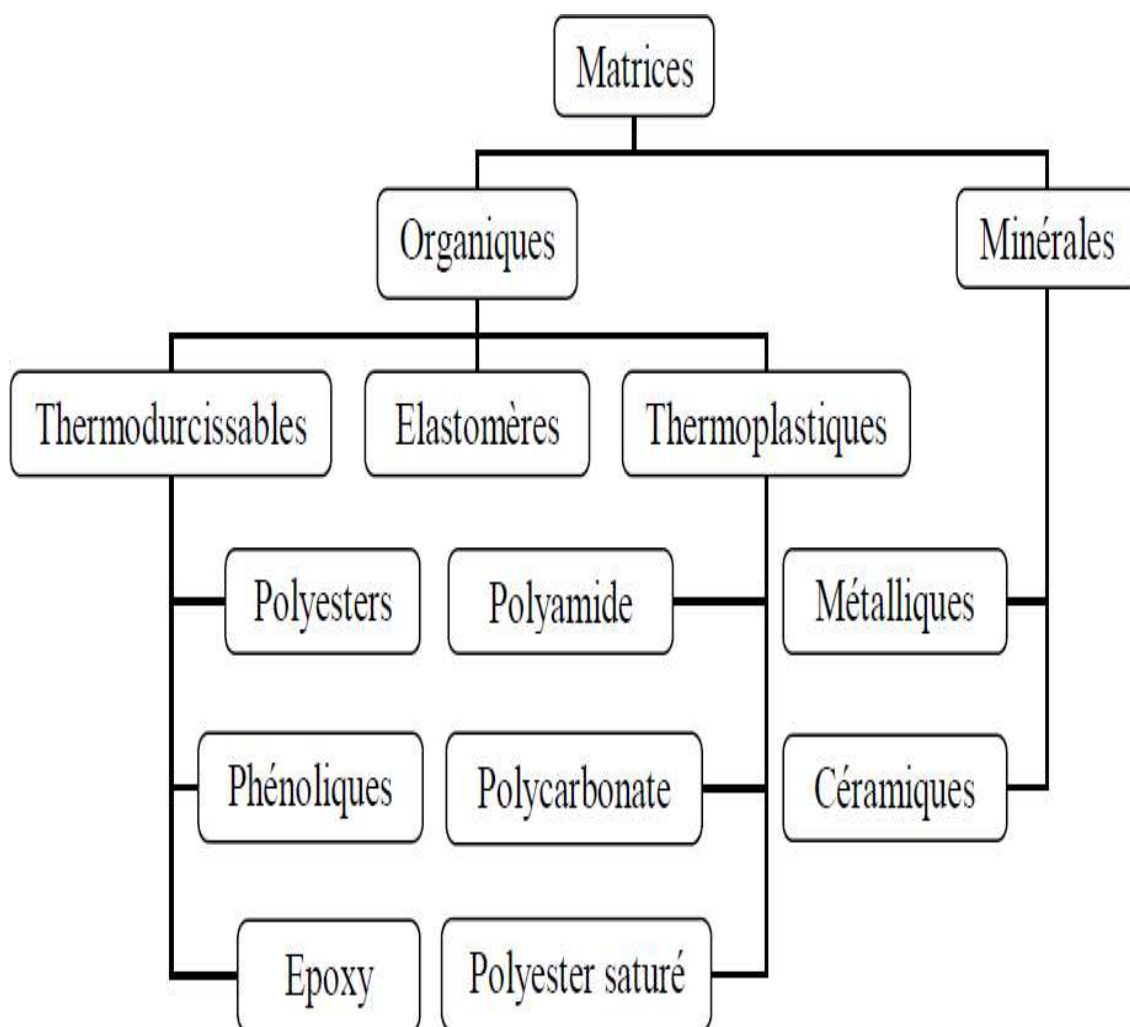


Figure 1.8: Différentes familles de matrices.

6.2- Renfort :

C'est une matière additionnée à la matrice pour améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire à très hautes caractéristiques mécaniques.

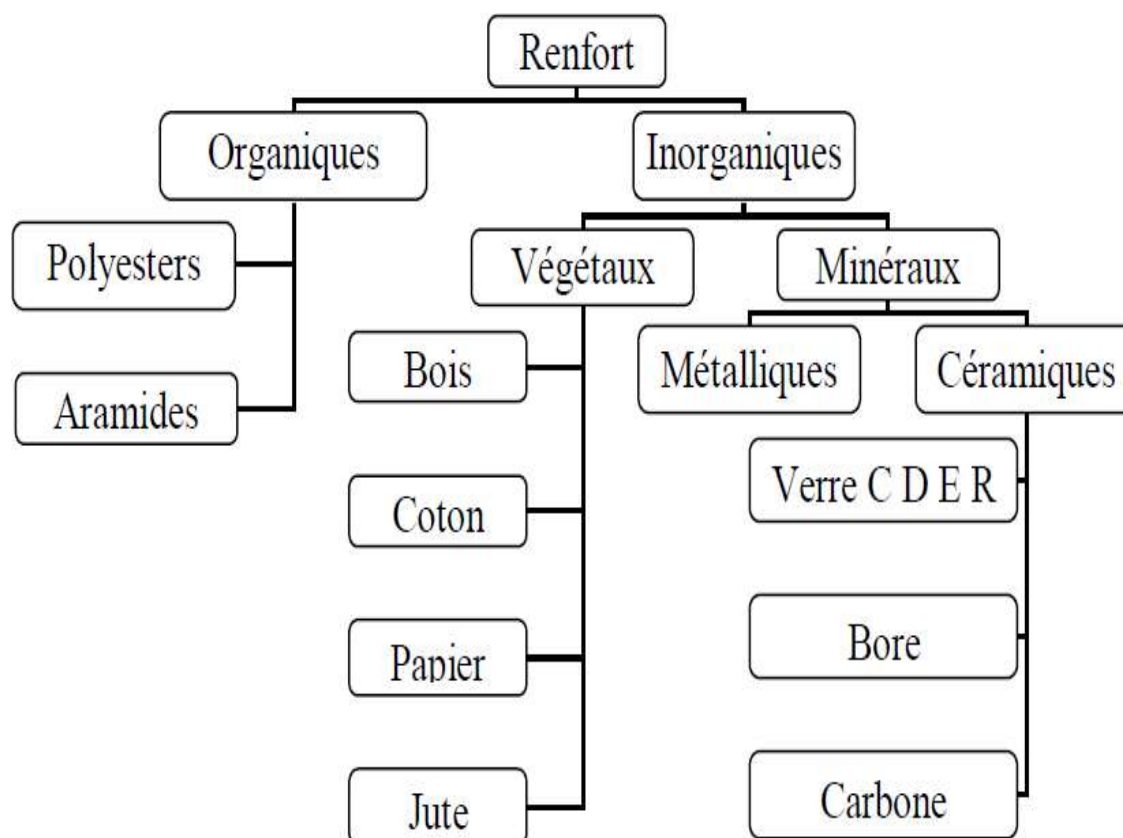


Figure 1.9 : Principaux matériaux de renfort.

6.3- Les charges :

En générale les charges sont des microbilles ou des particules. L'objet de la charge est d'améliorer les différentes caractéristiques mécaniques, électrique, optique... du matériau, [32].

Références:

- [1] T Van, Elaboration de mousse nanocomposites polystyrène/ silicates lamellaire en milieu supercritique, thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2007), p 2.
- [2] F Junges, S Mariana, C Bárbara, C Adriana, Chem. Soc, (2009), 20, p 472-477.
- [3] J Ma, Z Qi, Y Hu, J. Appl. Polym. Sci. (2001), 82, p 3611–3617.
- [4] P Reichert, H Nitz, S Klinke, R Brandsch, R Thomann, R Ihaupt, Macromol. Mater. Eng, (2000), 275, p.
- [5] TD Fornes, PJ Yoon, H Keskkula, DR Paul, Polymer, (2001), 42, p 9929–9940.
- [6] Jose-Yacaman Et Al., Maya Blue Paint: An Ancient Nano Structured material, Science 273, 223-225 (1996).
- [7] Padovani S., Et Al. Copper In Glazes Of Renaissance Lusterpottery : Nanoparticules, Ions, And Local Environment, Journal Of Applied Physics 93, 10058-10063 (2003).
- [8] Chu, B., et al. "Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities." Materials Science and Engineering: R: Reports 49.4 (2005): 113-132.
- [9] Kelly A., Concise Encyclopedia of Composite Materials, New York, (1994)
- [10] Callister W.D. ,Materials Science and engineering an introduction, chapter 16, Wiley, (2003)
- [11] Présentée par Mohamed Amine Zenasni Synthèse et caractérisation des nano composites biodégradables thèse à l'Université de Lorraine.
- [12] M.Hosokawa. (2007). Nanoparticle technology handbook, (Elsevier B.V).
- [13] Abdallah Illaïk Thèse Doctorat/synthèse et caractérisation des nano composites polymères hydroxydes doubles lamellaires HDL r
- [14] :M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez. «Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties». Chem. Rev, 104 (9), 4063-4104, 2004
- [15] : D. M. Marquis, E. Guillaume, C. Chivas-Joly. «Properties of nano-fillers in polymer» Rijeka, Croatia, InTech, p 261-284. 2011.
- [16]: N. ANDRES PEREZ. Thèse doctorat, « Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites silicones ». Grenoble: INPG. France, 2008.
- [17] :M. AMBID. Thèse doctorat, «Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique : Etude des phénomènes de

polarisation, de conduction et des propriétés optiques». Toulouse: Université de Toulouse III, 2007.

[18] Jiang, T., Wang, Y. H., Yeh, J. T., & Fan, Z. Q. Study on solvent permeation resistance properties of nylon 6/clay nano composite. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no 3, p. 459-466.

[19] P. MENEGHETTI, S. QUTUBUDDIN. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nano composites. *Thermo chimica Acta*, 2006, Vol. 442, pp. 74-77.

[20] A. BLUMSTEIN. Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay- polymer complex. *Journal of Polymer Science: Part A*, 1965, Vol. 3, pp. 2653-2664.

[21] V. OJIO, S. S. RAY. Nano-biocomposites based on synthetic aliphaticpolyesters and nanoclay. *Progress in Materials Science*, 2014, Vol. 62, pp. 1-57.

[22]P. KILIARIS, C. D. PAPASPYRIDES.Polymer/layered silicate (clay) nano composites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 2010, Vol. 35, pp. 902-958

[23] N. HASEGAWA, M. OKAMOTO, M. KATO, A. USUKI. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrid based on modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, Vol. 78, pp. 1918-1922 .

[24] Sorrentino, A., Gorrasi, G., Tortora, M., & Vittoria, V. Barrier properties of polymer/clay nanocomposites. *Polymer nanocomposites*, 2006, vol. 11, p. 273-292.

[25] Green, A. G., & Woodhead, A. E. CCXLIII.—Aniline-black and allied compounds. Part I. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1910, vol. 97, p. 2388-2403.

[26] Lange, J., & Wyser, Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 2003, vol. 16, no 4, p. 149-158.

[27] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. *Journal of Polymer Science Chemistry* 31 1993 2493–2498.

[28] Wang.S, Long.C, Wang.X, Li.Q, QI.Z. Synthesis and properties of siliconerubber/Organonmontmorillonitehybridnanocomposites. *Journal of Applied PolymerScience*, 69;1557-1561.

[29] J. W. Cho, D. R. Paul. *Polymer* 42 **2001** 1083–1094.

[30] S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 2003 1539–1641.

[31] S. BIZET, « Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation », Thèse de doctorat, INSA - Lyon, France.2004.

[32] Pauline. V « Élaboration de nanocomposites "nanoparticules métalliques / polymère" en milieux fluides supercritiques » Thèse de doctorat, Bordeaux 1 ,France , 2008.

Chapitre II: Méthodes et Préparation des nano- composites

1- Morphologie des nano composites :

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement changée ou non) ou aussi la matrice polymère, il est faisable d'obtenir principalement trois types des structures différentes (figure I.1) [1] .

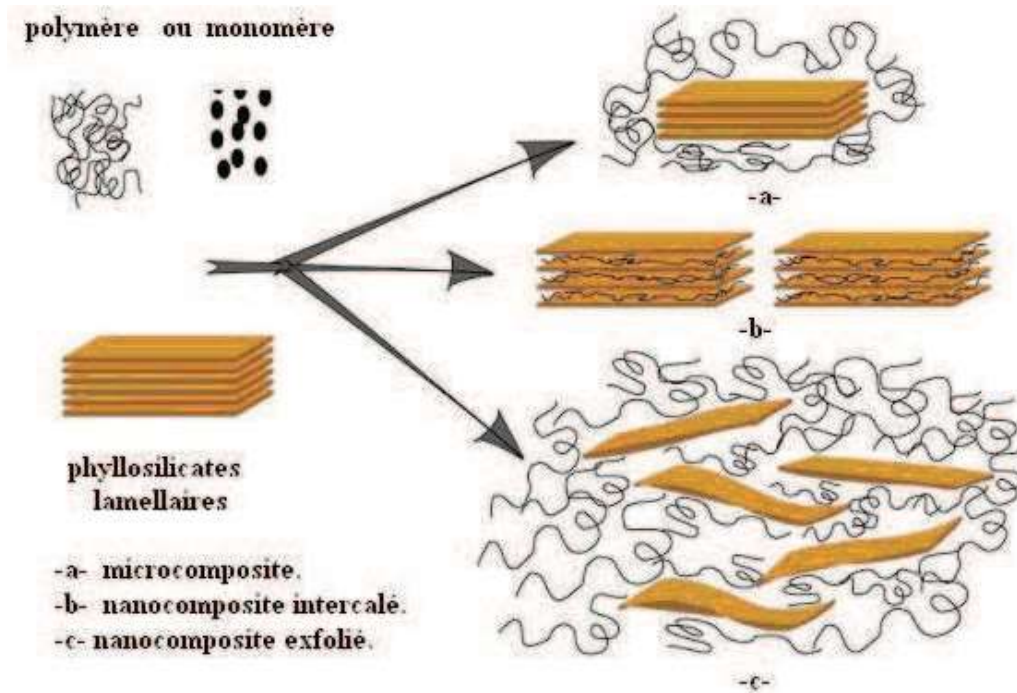


Figure 2.1: Schéma des morphologies rencontrées lors de la préparation des nanocomposites [2].

Un premier type correspond à la composition d'un polymère conventionnel (micro composite),

a) Dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (figure 2.1.a) et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile.

b) La première structure typique des nano composites est la composition dite intercalée (figure 2.1.b). Dans ce cas ,l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins reliées appelés tactoïdes.

Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace inter foliaire ,tout en préservant l'empilement habituellement arrangé de l'argile.

c) Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et régulièrement dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une composition exfoliée ou délaminiées (figure 2.1.c).

L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère[3][4] ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée.

2- Analyse des morphologies :

Deux techniques sont principalement utilisées pour l'interprétation de la microstructure des nano composites lamellaires :la Diffraction des Rayons X(DRX) et la Microscopie Électronique à Transmission (MET) [5,6].

2.1-La diffraction des Rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace inter foliaire des amas d'argile de quelques Å à 50Å(figure 2 .2).

En effet, les amas d'argile qui se découvrent dans les conditions de Bragg, $2d_{001} \sin(\theta) = n \lambda$, donnent lieu à un pic de diffraction. Ceci peut être le cas pour des microstructures d'amas intercalé set immiscibles dans la matrice.

En revanche, dans le cas de micro structures exfoliées, l'empilement des feuillets n'est plus réalisé de façon régulière ,de ce fait il n'ya plus de pic de diffraction visible sur le diffractogramme. De plus, dans une morphologie vraiment exfoliée, la distance inter feuillets peut devenir trop importante par rapport aux limites exigées par l'appareillage, en pratique pour $2\theta < 1^\circ$ soit quand $d_{001} > 5\text{nm}$ [7].

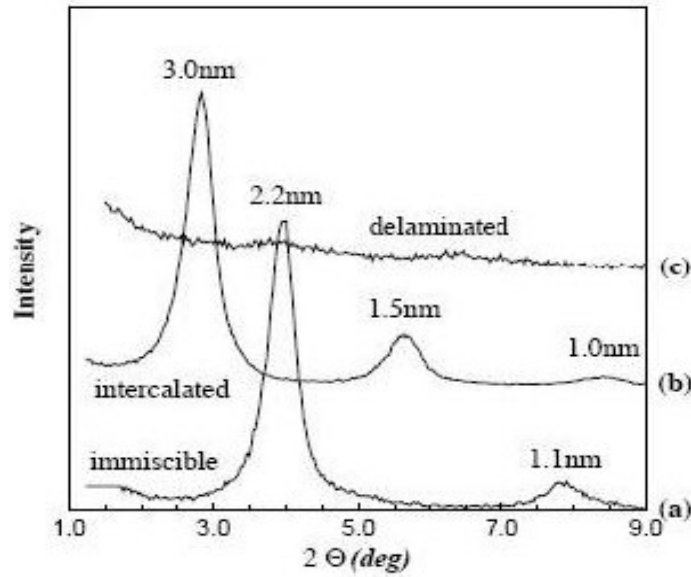


Figure 2.2 : Analyse de la microstructure du nano composite par Diffraction des Rayons X : (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée [7].

La diffraction des rayons X paraît également une technique rapide pour s'informer sur la microstructure des nano composites. Il a cependant été exposé que dans certains cas, l'amas de montmorillonite, bien qu'intercalé, ne peut pas donner de pic de diffraction [8,9]. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette absence de pic de diffraction :

- ◆ Les plaquettes ont une orientation préférentielle dans la matrice qui ne permet pas l'acquisition d'un pic de diffraction. C'est le cas, par exemple lorsque la direction de périodicité des plaquettes est rapprochement à l'axe faisceau détecteur en diffraction en réflexion ou perpendiculaire à l'axe faisceau -détecteur en diffraction centrale,

- ◆ Excessivement peu d'amas existent pour donner lieu à un pic de diffraction suffisamment intensif pour être détecté,

La distance entre plaquettes au sein d'un même amas est mal déterminée. Par exemple, quand il y a une distribution non homogène du surfactant ou des chaînes intercalées dans l'espace inter foliaire,

♦ Les amas contiennent trop peu de plaquettes. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction étant d'autant plus grande que le nombre de plans qui composent l'amas est faible (cf. équation de Scherrer), le pic de diffraction devient trop large pour être détecté.

♦ Par conséquent, la diffraction des rayons X employée seule peut donc conduire à une mauvaise interprétation de l'état d'exfoliation. Pour cette raison, de nombreux créateurs préconisent de croiser les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec des observations en microscopie électronique à transmission [10, 8, 11].

2.2-La microscopie Électronique à Transmission (MET):

La microscopie électronique à transmission permet d'examiner d'observer immédiatement directement les plaquettes de montmorillonite (figure 2.3). Le contraste regardé observé est un contraste d'absorption, car la densité électronique des plaquettes de montmorillonite est magistrale supérieure à celle de la matrice polymère. Pourtant, cependant, étant donné la faible épaisseur des plaquettes de montmorillonite (1 nanomètre), comparée à l'épaisseur typique d'une coupe ultra microtomie (50 à 100 nanomètres), le contraste ne pourra être perceptible détectable que si les plaquettes exfoliées de montmorillonite sont vues sur la tranche [18].

Si les plaquettes de montmorillonite possèdent une orientation élective préférentielle dans le nano composite, il convient alors d'en avoir tenir compte lors de la coupe par ultra microtomie.

En pratique, lorsqu'il s'agit de caractériser la microstructure d'un nano composite, une seule photographie est habituellement donnée dans la littérature. Rappelons que le volume sondé par microscopie électronique à transmission est très petit (typiquement de l'ordre de 10^{-5} mm^3), et qu'une seule photographie peut ne pas être représentative du matériau dans son assortiment.

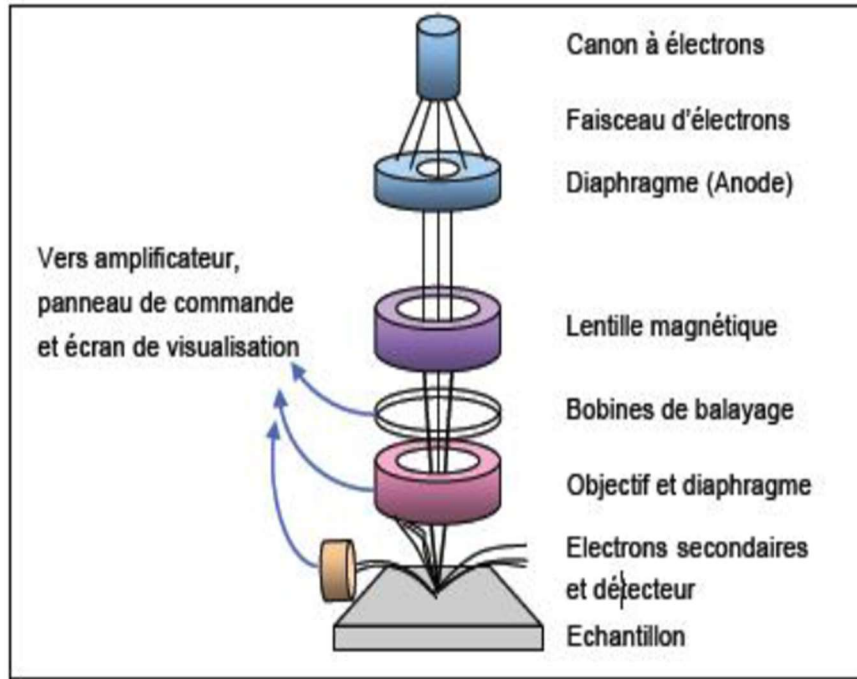


Figure 2.3: Schéma de principe du microscope électronique

3- Technologie des nano composites Polymère/argile :

Des nano composites à base polymère avec des nano particules inorganiques comme additifs pour améliorer la performance des polymères ont été établis. Divers nano renforts étant maintenant développés sont, les nano charges de silicates [13,14,15], les nano whiskeys de cellulose [16], les couches ultra fine de titanate [17], et les nanotubes de carbone [18, 19]. Cependant, Les Nanotubes de carbone, ont relativement pris une place dans les nouveaux matériaux nanométriques. Les nano composites de polymères à base de nanotube de carbone ont montré d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques [19].

3.1-voies d'élaboration d'un matériau hybride organique/inorganique :

L'intercalation du polymère entre les galeries des couches de silicates, s'est avérée être une approche efficace pour la synthèse des nano composites. Les méthodes de préparation sont divisées en trois grands groupes selon les matières premières et les techniques de transformation.

3.1.1- Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution :

Cette méthode est basée sur un système solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et les couches de silicates sont gonflées. Les couches silicate sont d'abord dispersées et gonflées dans un solvant, comme l'eau, le chloroforme ou le toluène. Lorsque les solutions du polymère et des couches silicate sont mélangées, les chaînes de polymères s'intercalent dans l'espace inter lamellaire des silicates. Après la disparition du solvant, la structure reste intercalée.

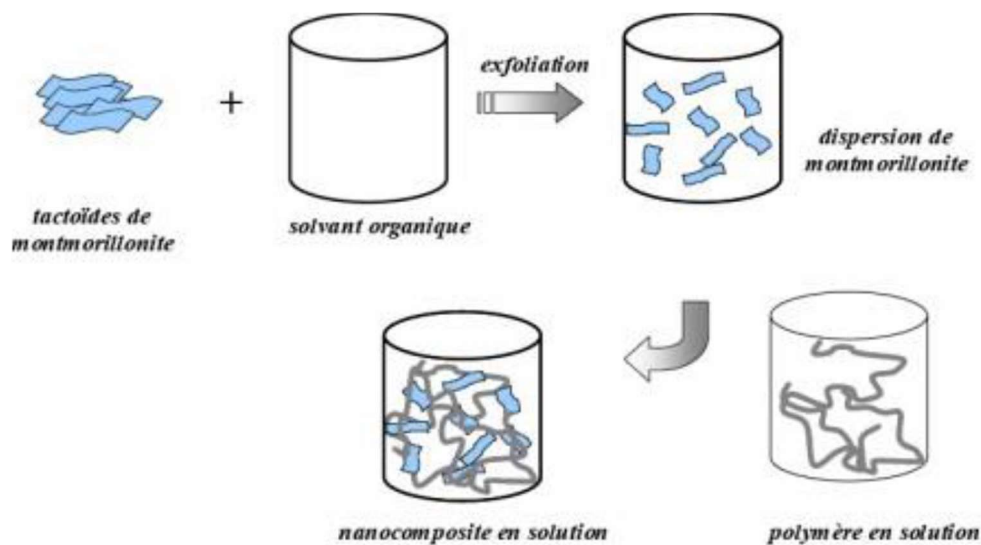


Figure 2. 4 : Élaboration de nano composites par voie direct en solution .

3.1.2- Intercalation de polymère par la polymérisation in situ :

Dans cette méthode, les couches silicates sont gonflées avec le monomère liquide ou une solution de monomère, donc la formation du polymère peut se produire entre les feuillets intercalés. La polymérisation peut être initiée soit, par la chaleur ou du rayonnement, la diffusion d'un initiateur convenable , ou un initiateur organique ou un catalyseur fixé via un échange cationique à l'intérieur de l'espace inter lamellaire avant l'étape de gonflement.

3.1.3- Intercalation du polymère à l'état fondu :

La technique d'intercalation à l'état fondu est devenue le standard pour la préparation de nano composites polymère/argile. Au cours de l'intercalation du polymère en solution, un nombre assez grand de molécules de solvant doivent être résorbés des galeries pour permettre d'accueillir les chaînes de polymère. Les molécules résorbées du solvant gagnent un degré de liberté de translation, et le gain entropique résultant compense la diminution de l'entropie de conformation des chaînes confinées de polymère. Par conséquent, il existe de nombreux avantages de l'intercalation directe à l'état fondu plus que l'intercalation en solution. Par exemple, l'intercalation directe à l'état fondu est très spécifique pour le polymère, conduisant à de nouveaux hybrides qui étaient auparavant inaccessibles. En outre, l'absence d'un solvant rend l'intercalation directe à l'état fondu d'un grand intérêt environnemental et économique.

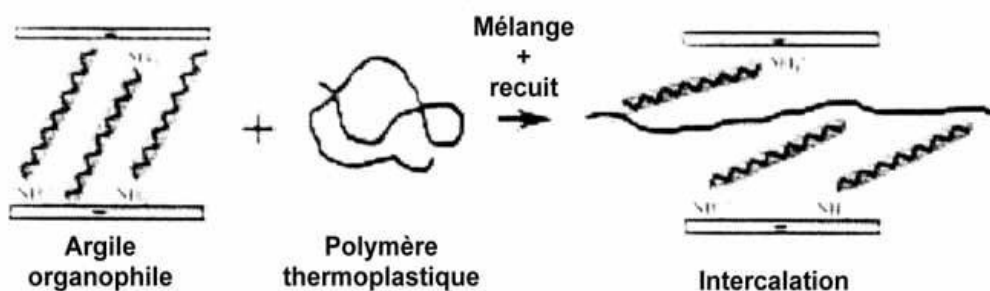


Figure 2.5: Schéma de principe de l'intercalation par mélange à l'état fondu

4- Préparation des nano composites :

Il existe plusieurs méthodes pour préparer des nano composites à base de polymère-argile, spécialement, la polymérisation in-situ, le mélange en solution, le mélange à l'état fondu . [20] L'inconvénient des deux premières méthodes est la co-intercalation du solvant dans le cas où la réaction est en solution ce qui ralentit le transport dans l'espace intercalaire . [21] Ces techniques peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison.

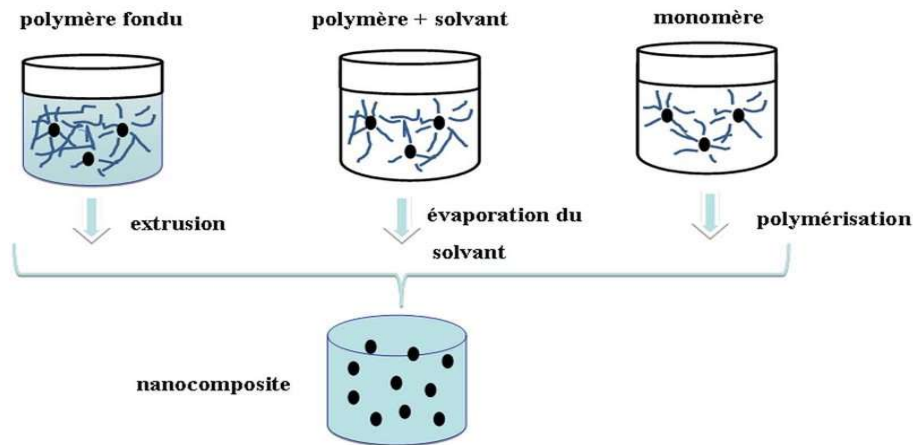


Figure 2.6 : la préparation des nanocomposites.

4.1-Polymérisation in-situ :

La polymérisation in-situ est la première méthode utilisée pour la synthèse de nanocomposites à base de polyamide 6. Elle est largement utilisée pour la préparation de nanocomposites polymères. Le procédé se fait comme suit : l'argile est gonflée par le monomère ce qui permet d'entrée de ce dernier à l'intérieur des galeries d'argile puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries de l'argile (figure 2.7).

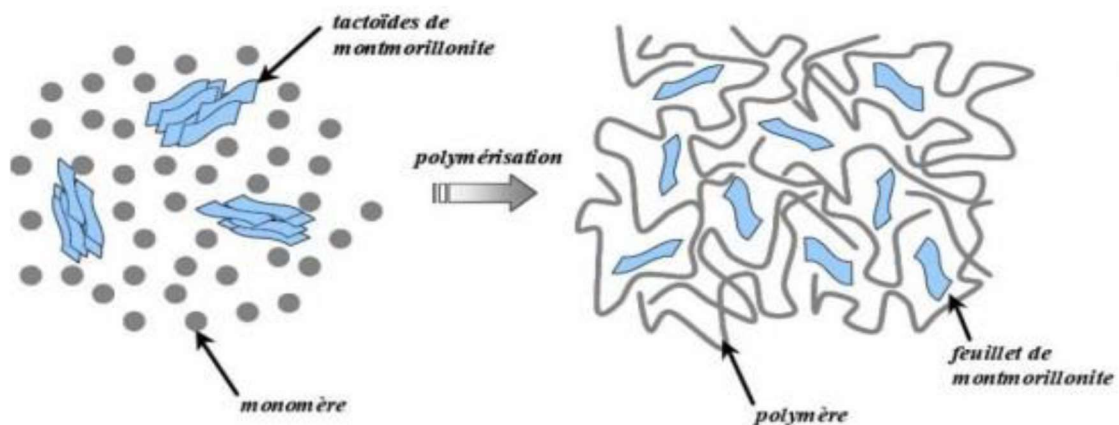


Figure 2.7: Principe de polymérisation in situ d'un nano composite lamellaire .

La polymérisation se fait soit par chauffage, par irradiation ou par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile, via une réaction d'échange cationique, avant le gonflement de l'argile par le monomère. Cette méthode est considérée comme la plus prometteuse pour obtenir des structures exfoliées, car elle offre la liberté de choisir un tensioactif approprié la technique de polymérisation de façon à obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice de polymère. Le choix du tensioactif est primordial puisque facteurs doivent être pris en considération. Il doit être réactif de manière à pouvoir réagir avec le monomère et se fixer correctement sur le polymère. Il doit également contenir certains groupes encombrants comme les longues chaînes alkyles ou des structures tétraédriques qui permettent d'accroître l'intercalation et l'espacement [22].

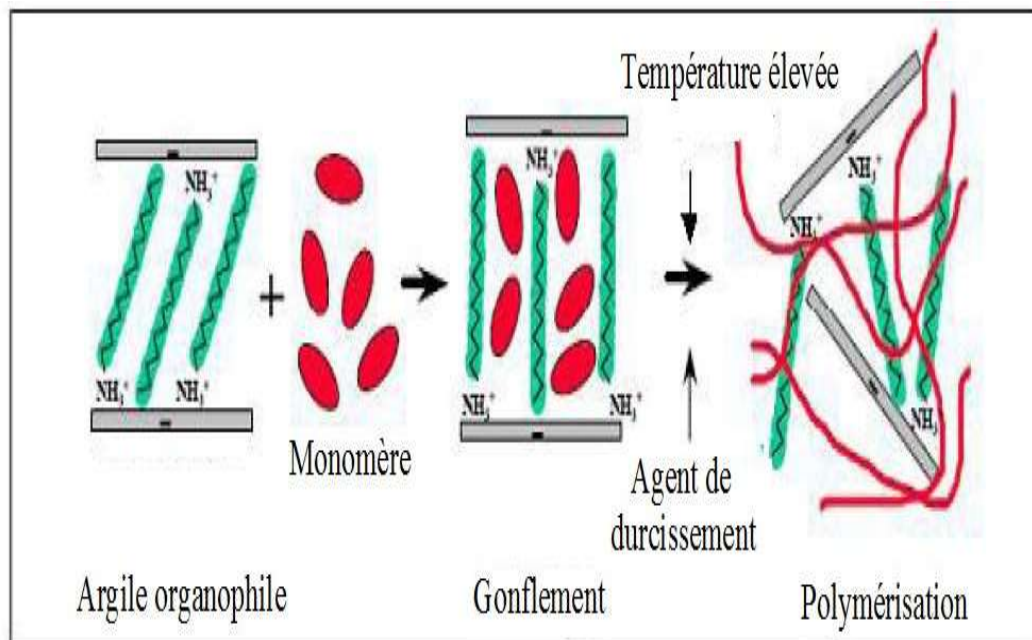


Figure 2.8 : Structure de nano composites polystyrène-argile par polymérisation in-situ

4.2- Mélange à l'état fondu :

C'est la méthode de préparation des nano composites polymères préférée par le monde industriel. Elle repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Si la compatibilité entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, les chaînes de polymère peuvent pénétrer

dans l'espace inter foliaire et former un nano composite intercalé ou exfolié (figure 2.9). Le grand intérêt de cette méthode est la non utilisation de solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères.

La température du mélange et la masse moléculaire du polymère jouent un rôle sur l'intercalation à l'état fondu. Les études cinétiques d'intercalation faites par Vaia et coll, [23] dans le cas d'une matrice de polystyrène, ont montré l'effet positif de l'augmentation de la température ou la diminution de la masse moléculaire de la matrice polymère sur la cinétique d'intercalation. [24]

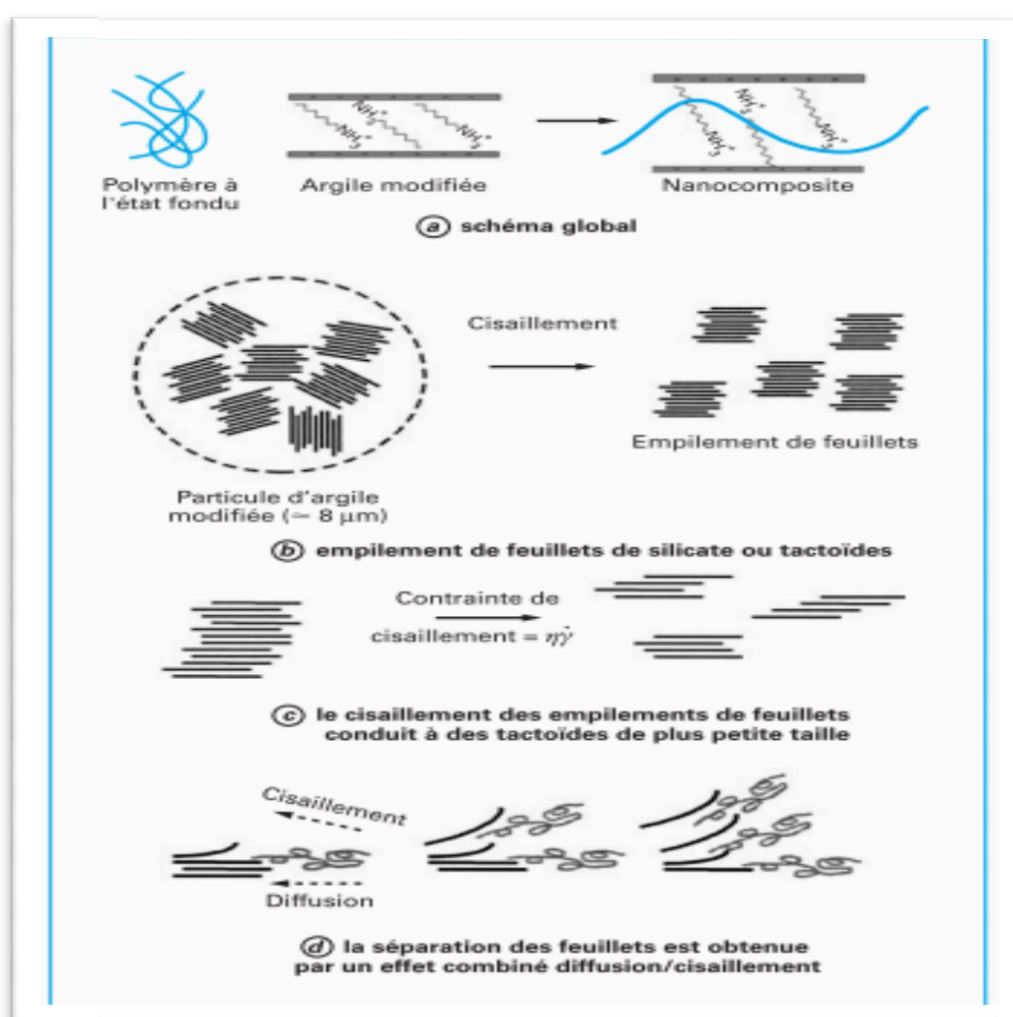


Figure 2.9 : Schéma représentant l'élaboration de nano composites par mélange à l'état fondu ^[24]

4.3- Mélange en solution :

Les feuillets de l'argile sont exfoliés en monocouches en utilisant un solvant dans lequel le polymère (ou le prépolymère dans le cas de polymères insolubles comme le polyamide) est soluble. Ceci est possible du fait que les forces d'empilement des feuillets silicatés sont faibles. Le polymère s'adsorbe par la suite sur les couches délaminiées et lorsque le solvant est évaporé ou le mélange précipité, les couches s'assemblent en prenant en « sandwich » le polymère afin de former, dans le meilleur cas, une structure multicouche ordonnée. Ce procédé permet aussi d'accéder aux nano composites préparés par polymérisation en émulsion où l'argile est dispersée dans l'eau.

Cette méthode a été très largement utilisée pour la préparation de nano composites intercalés dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly(alcool vinylique) , [25.26] le poly(oxyde d'éthylène) [27.30] , la poly(vinylpyrrolidone) [31] et l'acide polyacrylique[30]. L'intérêt dans les cas cités, est que la dispersion de la Na-montmorillonite est directement possible sans avoir recours à la modification de l'argile [24]. Les applications industrielles restent toutefois limitées.

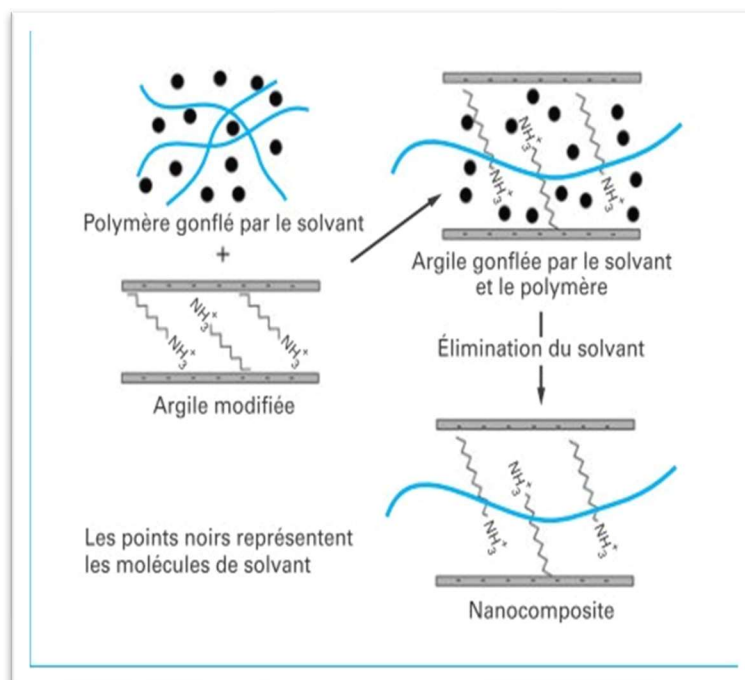


Figure 2 .10:Schéma de l'élaboration de nano composites par mélange en solution ^[24].

4.4- Synthèse template (technologie sol–gel) :

Cette technique, qui consiste à former les silicates in situ en solution aqueuse contenant le polymère et les blocs constructeurs de silicate, a été largement utilisée pour la synthèse de nano composites à double couche à base d'hydroxyde[32.33]Elle a été toutefois peu développée pour les silicates en couche. Cette technique est basée sur les forces d'auto-assemblage, le polymère assiste la nucléation et la croissance de cristaux inorganiques hôtes et est piégé à l'intérieur des couches à mesure qu'ils grandissent. L'hydroxyde de magnésium et le fluorure de lithium sont utilisés comme précurseurs des argiles silice sol. Bien que théoriquement cette méthode a le potentiel de favoriser la dispersion des couches de silicate dans un processus en une seule étape, et ce, sans avoir besoin de la présence d'un ion, elle présente de sérieux inconvénients. La synthèse des minéraux argileux nécessite généralement des températures élevées, qui décomposent les polymères. Une exception est la synthèse de minéraux argileux de type hectorite qui peut être effectuée dans des conditions relativement douces. Un autre problème est la tendance à l'agrégation des couches de silicates en croissance.

5- Domaines et application des nano composites :

Les nano composites sont des matériaux qui intègrent des nanoparticules dans une matrice, généralement sous forme de polymère ou de métal, pour améliorer leurs propriétés physiques, mécaniques, thermiques ou électriques. Les applications des nano composites sont vastes et couvrent de nombreux domaines, notamment :

5.1-Industrie automobile :

Les nano composites sont utilisés dans la fabrication de pièces légères mais résistantes, telles que des pare-chocs, des panneaux de carrosserie et des composants intérieurs.



Figure 2.11: Application des nano composites dans Industrie automobile.

5.2-Aérospatiale :

Les nano composites sont utilisés pour développer des matériaux plus légers, plus résistants et plus résistants à la chaleur pour les applications aérospatiales, notamment dans la construction d'aéronefs et de satellites.

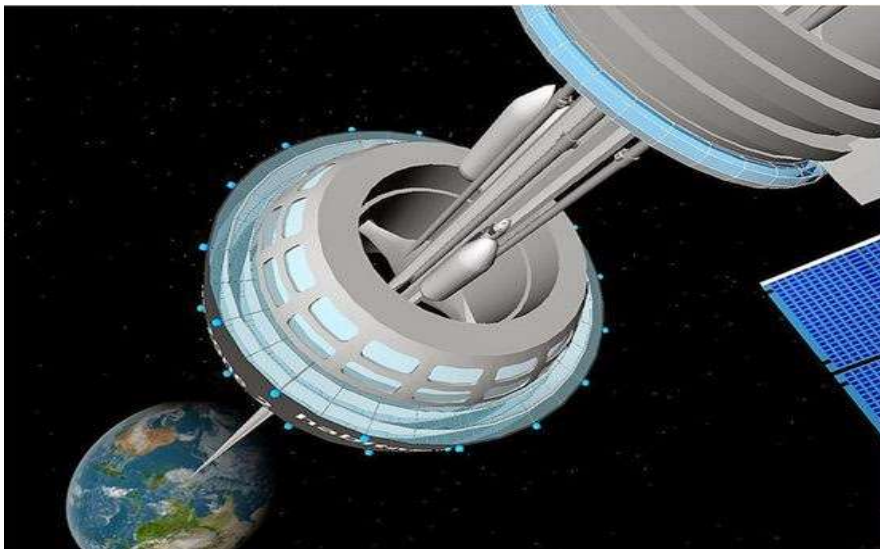


Figure 2.12: Application des nano composites dans Aérospatiale.

5.3-Électronique :

Les nano composites sont utilisés pour produire des dispositifs électroniques miniaturisés tels que des capteurs, des transistors et des circuits imprimés.

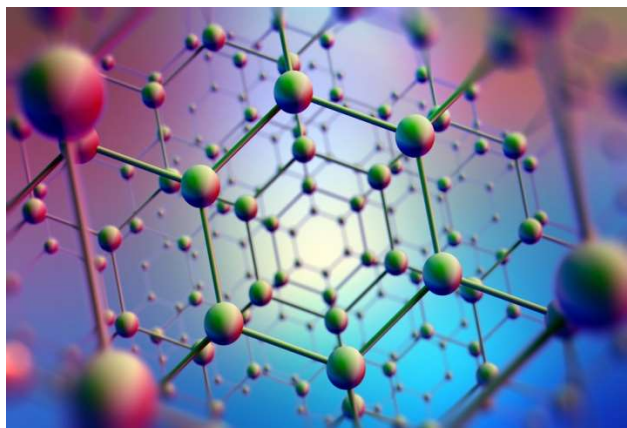


Figure 2.13 : Application des nano composites dans Électronique .

5.4-Énergie :

Les nano composites sont utilisés dans les batteries et les super condensateurs pour améliorer leur capacité de stockage d'énergie et leur efficacité.



Figure 2.14 : Application des nano composites dans Énergie .

5.5-Médical :

Les nano composites sont utilisés dans les domaines de la bio-ingénierie, de la délivrance de médicaments et de l'imagerie médicale. Ils peuvent être utilisés pour cibler spécifiquement les cellules cancéreuses, pour renforcer les implants médicaux et pour créer des matériaux antibactériens.

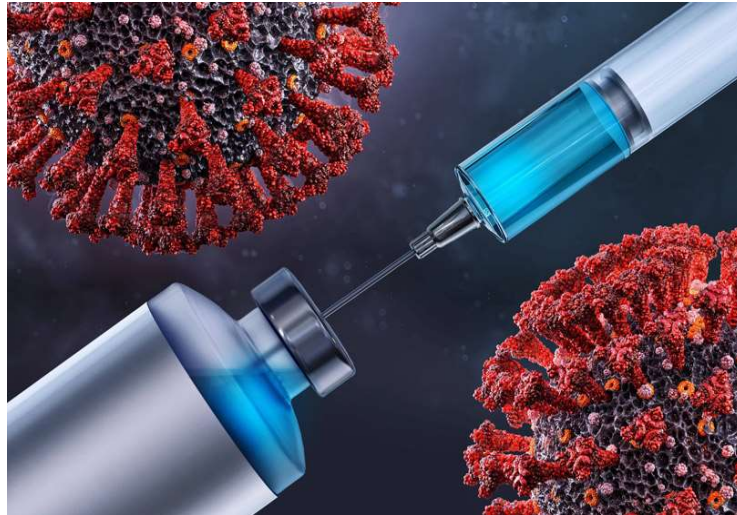


Figure 2.15: application des nano composites dans Médecine .

5.6-Emballage alimentaire :

Les nano composites sont utilisés pour fabriquer des emballages alimentaires qui offrent une meilleure protection contre l'oxygène, l'humidité et la contamination bactérienne, prolongeant ainsi la durée de conservation des aliments.



Figure 2.16 : Application des nano composites dans Emballage alimentaire .

5.7-Sports et loisirs :

Les nano composites sont utilisés dans la fabrication d'équipements sportifs tels que des raquettes, des skis et des vélos, offrant des propriétés améliorées telles que la légèreté, la résistance et la flexibilité.



Figure 2.17: Application des nano composites dans Sports et loisirs .

5.8-Environnement :

Les nano composites sont utilisés dans des applications telles que la dépollution de l'eau, la filtration de l'air et la détection de contaminants environnementaux.

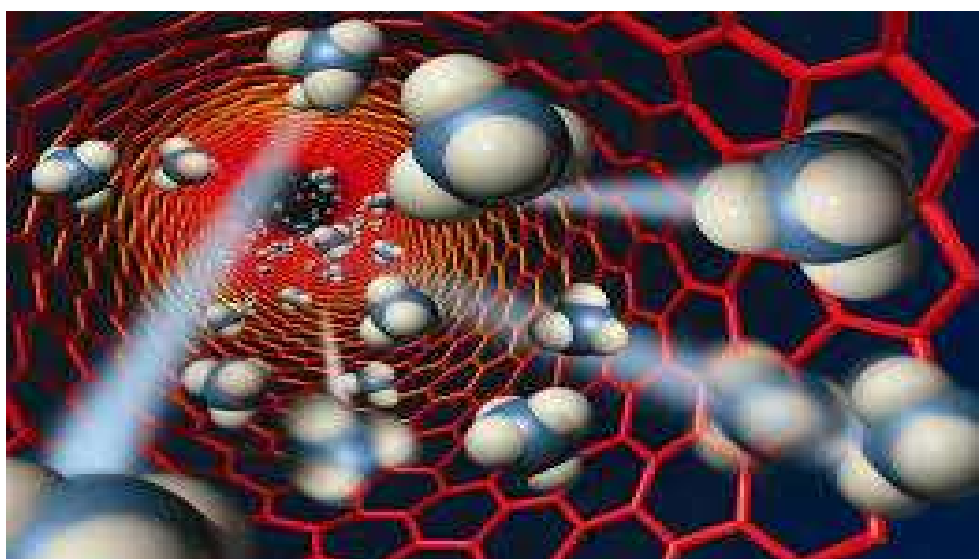


Figure 2.18 : Application des nano composites dans Environnement.

Il convient de noter que les applications des nano composites sont en constante évolution, et de nouvelles utilisations potentielles sont régulièrement découvertes à mesure que la recherche et le développement progressent dans ce domaine.

6-Les limites des nano composites :

Les nano composites ont leurs propres limites intrinsèques notamment techniques mais sont également confrontés au problème de leur coût. Une des problématiques est le contrôle de la taille, la distribution et la répartition homogène des nanoparticules dans la matrice pour conférer des propriétés spécifiques au matériau. Il est nécessaire de développer de nouvelles technologies et de nouveaux procédés pour atteindre la phase de l'industrialisation et surmonter l'incompatibilité des méthodes précédentes à la taille nanométrique. Une évolution vers la production de masse et la réduction des coûts est essentielle pour éviter que les nano composites ne soient limités à des marchés de niche, comme dans où un coût supplémentaire est acceptable pour des avantages en termes de performances, ou ne permet que des applications plus ciblées Grâce aux propriétés uniques des nano composites [34].

7-Avantages des nano composites

Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis:

- l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique.
- Les nano-composites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques.
- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance, sans pour autant compromettre la ductilité du matériau car la petite taille des particules ne crée pas de grandes concentrations d'artificiel.
- Une augmentation de la conductivité thermique et de différentes propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des composants. Les nanoparticules ayant des dimensions en deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380- 780 nm) permettent au matériau de garder ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.
- La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le nano composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre

la matrice et les renforts nanométriques, expliquant une partie des propriétés singulières des nano-composites [35].

Référence

- [1] N. OUIS. Synthèses et caractérisations du polystyrène et du polytétrahydrofurane catalysées par le kaolin de Tamazert, Synthèses et étude des propriétés électriques des nanocomposites polyaniline-maghnite. Thèse Doctorat. Oran : Université d'Oran ES-Senia, 2009, 199 p.
- [2] A. Rachini, J. Mieche-Brendle, D. Burge, «Nanocomposites argile/polymère par photopolymérisation synthèse et caractérisation», Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace (France), p 34, (2007).
- [3] S. PAVLIDOU, C. D. PAPASPYRIDES. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Progress in Polymer Science, 2008, Vol. 33, pp. 1119–1198.
- [4] S. S. RAY, M. OKAMOTO. Polymer-layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, 2003, Vol. 28, pp. 1539–1641.
- [5] M. Alexandre and P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials, Materials Science and Engineering : R: Reports, vol. 28 n°1-2 :p. 1–63, (2000).
- [6] S-S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing, Progress in polymer science, vol. 28, n°11 :p. 1539–1641, (2003).
- [7] A. VERMOGEN, Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires. Thèse de Doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2006).
- [8] A-B. Morgan and J-W. Gilman, Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction : A comparative study, Journal of Applied Polymer Science, vol. 87 :p. 1329–1338, 2003.
- [9] R. Vaia and W. Liu, X-ray powder diffraction of polymer/layered silicate nanocomposites: Model and practice, Journal of polymer science : part B : Polymer physics, vol. 40 :p. 1590–1600, 2002.
- [10] R. Wagener and T-J-G. Reisinger, A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, Polymer, vol. 44 :p. 7513–7518, 2003.
- [11] D. Garcia-Lopez, O. Picazo, J-C. Merino, and J-M. Pastor, Polypropylene-clay nano composites : effect of compatibilizing agents on clay dispersion, European polymer journal, vol. 39 :p. 945–950, (2003).

- [12] A-B. Morgan, J-W. Gilman, J. Appl. Polym. Sci., 87, p. 1329-1338 (2003).
- [13] Giannelis EP., Polymer layered silicate nanocomposites, Adv.Mater.,8: 29–35,(1996).
- [14] Biswas M, Ray S.S., Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonite nanocomposites, Adv. Polym. Sci. 155, 167–221, (2001).
- [15] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview., Appl. Clay. Sci. 15: 11–29, (1999)
- [16] Mohanty AK, Drzal LT, Misra M., Nano-reinforcement of bio-based polymers—the hope and reality, Polym. Mater. Sci. Eng. 88: 60–1, (2003).
- [17] Hiroi R, Ray S.S, Okamoto M, Shiroy T., Organically modified layered titanate: A new nanofiller to improve the performance biodegradable polylactide, Macromol. Rapid. Commun., 25: 1359–63,(2004).
- [18] Mitchell CA, Bahr JL, Arepalli S, Tour JM, Krishnamoorti R., Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene, Macromolecules, 35: 8825–30, (2002).
- [19] Andrews R., Wisenberger MC. Carbon nanotube polymer composites. Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci., 8: 31–7, (2004).
- [20] A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. Composites Part B 45 2013 308–320
- [21] Q. H. Zeng, D. Z. Wang, A. B. Yu, G. Q. Lu. Nanotechnology 13 2002 549–553.
- [22] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. Journal of Reinforced Plastics and Composites 30 2011 446–459.
- [23] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis. Macromolecule 28 1995 8080-8085.
- [24] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence. N2615 2007.
- [25] B.K.G. Theng. Elsevier Amsterdam 1979 133-136.
- [26] D.J. Greenland. Journal of Colloid Science 18 1963 647-664.
- [27] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara. Journal of Applied Polymer Science 66 1997 573-581.

[28] X. Zaho, K. Urano, S. Ogazawara. Journal of Colloid Polymer Science. 267 1989 899-906.

[29] E. Ruiz-Hitzki, P. Aranda, B. casal, J.C. Galvan. Advanced Materials 7 1997 180-184.

[30] J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood. Vibration Spectroscopy 14 1997 19-34.

[31] R. Levy, C. W. Francis. Journal of Colloid Interface Science. 50 1975 442-450.

[32] O. C. Wilson Jr, T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lerner. Applied Clay Science. 15 1999 265-279.

[33] J. W. Cho, D. R. Paul. Polymer 42 2001 1083–1094

[34] S. S. Ray, M. Okamoto. Progress in Polymer Science 28 2003 1539-1641.limite

[35] X. Fu, S. Qutubuddin. Materials Letters 42 2000 12–15.

Chapitre III: Technique expérimentales et Discussion.

1-Techniques de caractérisation expérimentales des nano composites:

1.1- Analyses spectrométriques :

1.1.1- Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'un des outils les plus classiques pour étudier les phénomènes d'adsorption des polymères, car la mesure où le polymère et/ou la surface possèdent des fonctions chimiques qui adsorbent fortement dans le domaine infrarouge. La technique donne les informations sur la structure et la conformation, en particulier les fonctions impliquées dans l'évaluation des phénomènes d'adsorption de suivant les déplacements en fréquence vibrationnelle de certains groupements fonctionnels sur le polymère et /ou sur la surface. De plus il s'agit d'une méthode d'analyse quantitative qui permet des groupements présents dans une molécule organiques à travers les bandes de liaisons vibrationnel les ou rotationnelles.

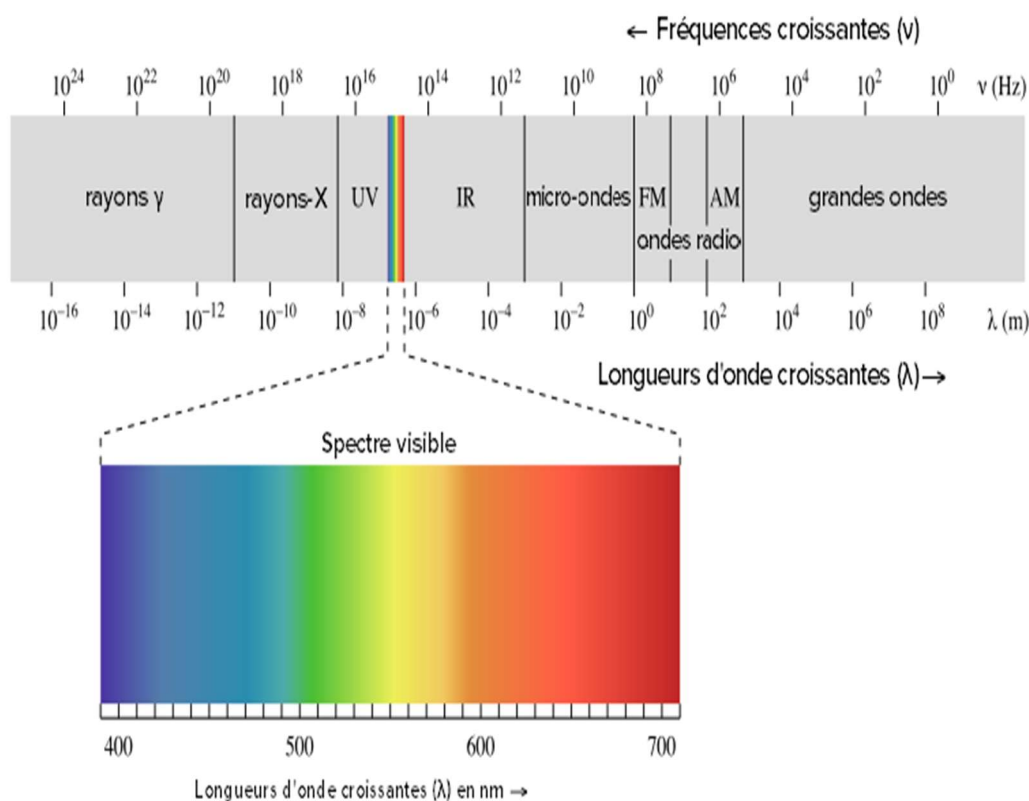


Figure 3.1: Le spectre électromagnétique

1.1.1.1- principe :

L'échantillon absorbe une partie du rayonnement polychromatique, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident. Changement de moment dipolaire produit lors de l'interaction du champ électromagnétique du rayonnement avec les charges moléculaires.

Lorsque la fréquence du champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction excite certaines liaisons à vibrer l'absorption ainsi il 'énergie de l'onde excitée [1].

La transition entre les deux niveaux vibrationnels de la molécule introduit une fréquence qui dépend de la nature de liaisons, de la masse des atomes concernés et l'environnement englobant du groupe considéré. Ainsi au niveau des signatures sur énergétique des liaisons et des mouvements vibrationnels des ban des d'absorption sont observées sur les pectre [2].

1.1.1.2-Appareillage :

L'appareil de mesure est un "spectromètre à transformée de Fourier". Il projette un rayonnement infrarouge sur un échantillon et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau est absorbé et l'intensité de cette absorption. Les spectres FTIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre modèle alpha Bruker, Inc dans la plage de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} .

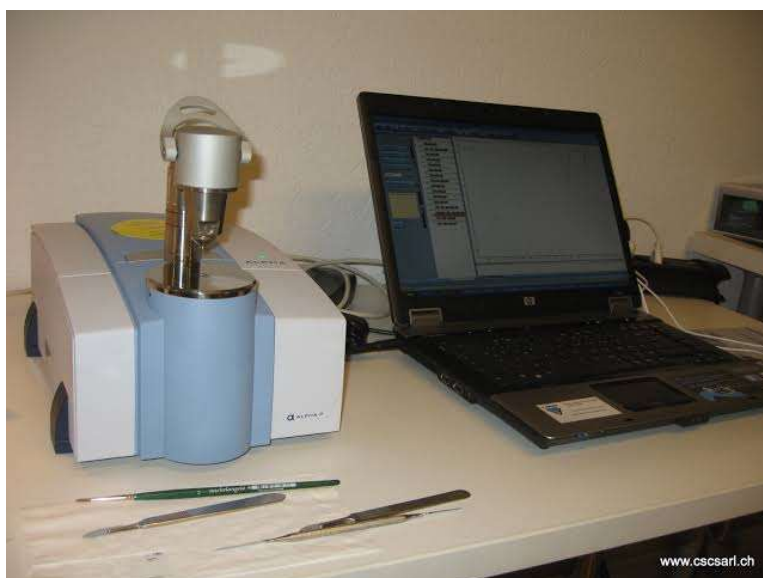


Figure 3.2: Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier « Bruker Alpha ».

1.1.2-Microscopie électronique à balayage (MEB):

La microscopie électronique à balayage fournit des informations sur la morphologie de surface des échantillons. Il permet d'obtenir des images de surface de matériaux solides à l'échelle micro et nanométrique. Dans le domaine des nano composites, cette technique peut nous comprendre l'état de dispersion, la taille des nanoparticules ou encore la distribution des charges dans la matrice [3].

1.1.2.1-principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails " l'effet profondeur" impossibles à déceler autrement ne dimensions excessivement réduites. Elle est basée sur le principe des électrons-matière. Un faisceau d'électrons mono cinétiques balaye la surface de l'échantillon à analyser et l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des particules et des rayonnements qui permettent d'obtenir différentes informations sur l'échantillon telles que la topographie et la composition chimique. Au MEB, on s'intéresse principalement aux électrons secondaires, aux électrons rétrodiffusés et aux rayons X [4].

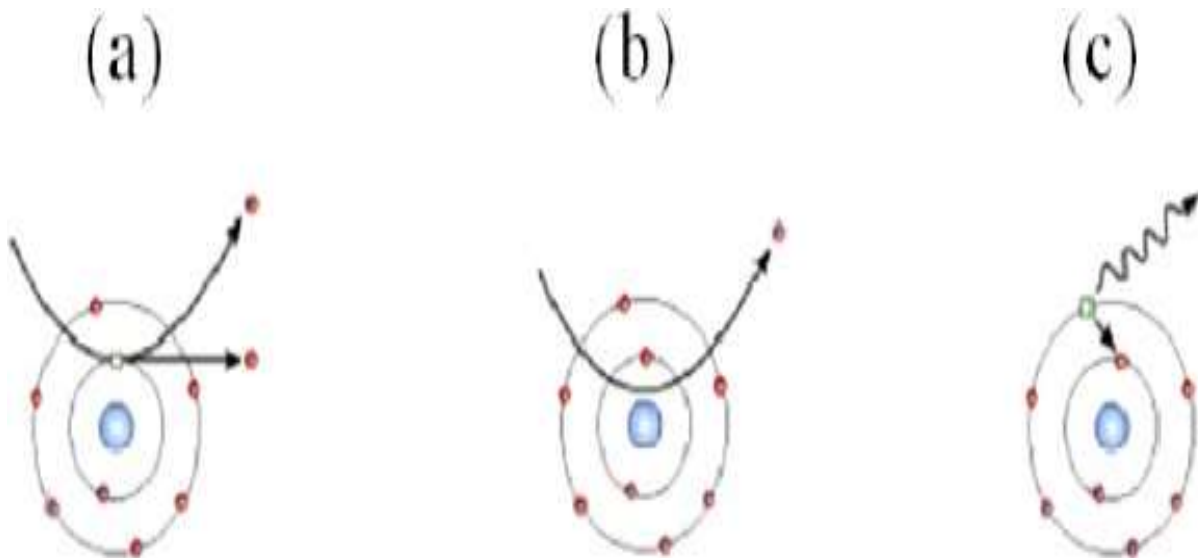


Figure 3.3:Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires

(a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c) [5].

1.1.2.2-Appareillage :

Dans cette étude, l'observation par le MEB a été utilisée pour analyser PDDS et ces nano composites, afin de visualiser sa morphologie à l'aide d'un équipement de type « tabletop microscope, model (TM-1000) »



Figure3.4: Microscopie électronique à balayage « tabletop microscope, model (TM-1000) »

1.1.3- Spectroscopie UV visible :

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Un groupe *de* molécules peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont pas séparés que par des changements de faible énergie, de sorte qu'un groupe de molécules subit la même transition électronique et des changements simultanés dans l'état vibrationnel et rotationnel entraînent une absorption d'énergie entraînant des raies spectrales. Toutes ces élévations donnent des bandes d'absorption.

1.1.3.1-principe :

Dans ce spectromètre, deux lampes, une lampe au deutérium pour l'ultraviolet (200- 340 nm) et une lampe au tungstène pour le visible (340-900 nm), sont utilisées pour balayer la lumière gamme spectrale de l'UV. Le rôle du monochromateur est d'extraire du rayonnement poly chromatique émis par la source dont la longueur d'onde est modulée par la rotation du réseau de diffraction. Le faisceau en sortie du monochromateur est alors divisé en deux faisceaux de même intensité, la référence (I_0) et l'autre par l'échantillon (I). Un détecteur (un photomultiplicateur) convertit le signal en un signal électrique qui est ensuite traité par ordinateur (logiciel Cary Software). Spectres UV-visible obtenus présentent l'absorbance ($\log I_0/I$) en fonction de la longueur d'onde (200-900 nm) [6].

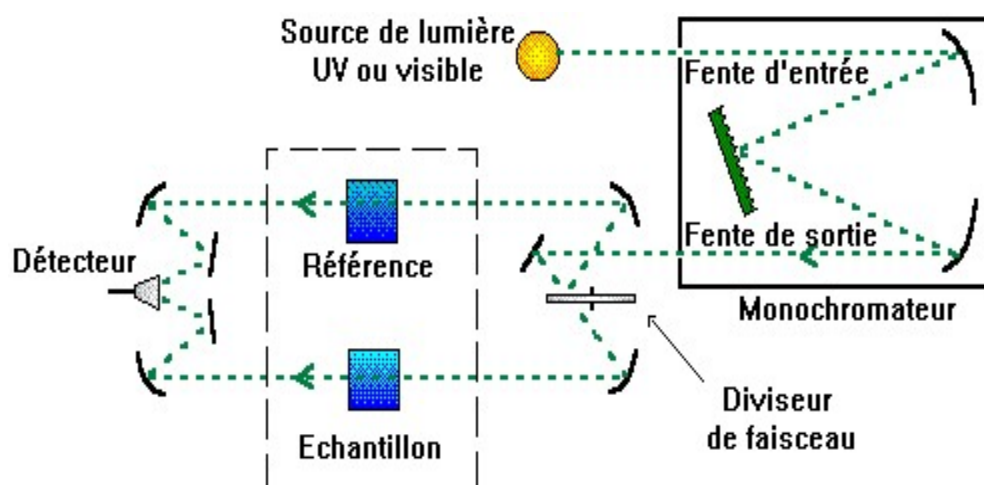


Figure 3.5:Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double faisceau [7].

1.1.3.2-Appareillage :

Les spectres d'absorption UV-Vis ont été obtenus dans la gamme de longueur d'onde 250-800 nm en utilisant un spectrophotomètre (Hitachi U-3000). La synthèse des matériaux ont été examinées immédiatement après leur dissolution dans le solvant d'ion diméthylformamide (DMF). Toutes les analyses ont été effectuées dans le domaine linéarité de la loi de Beer-Lambert (absorbance < 1.0).

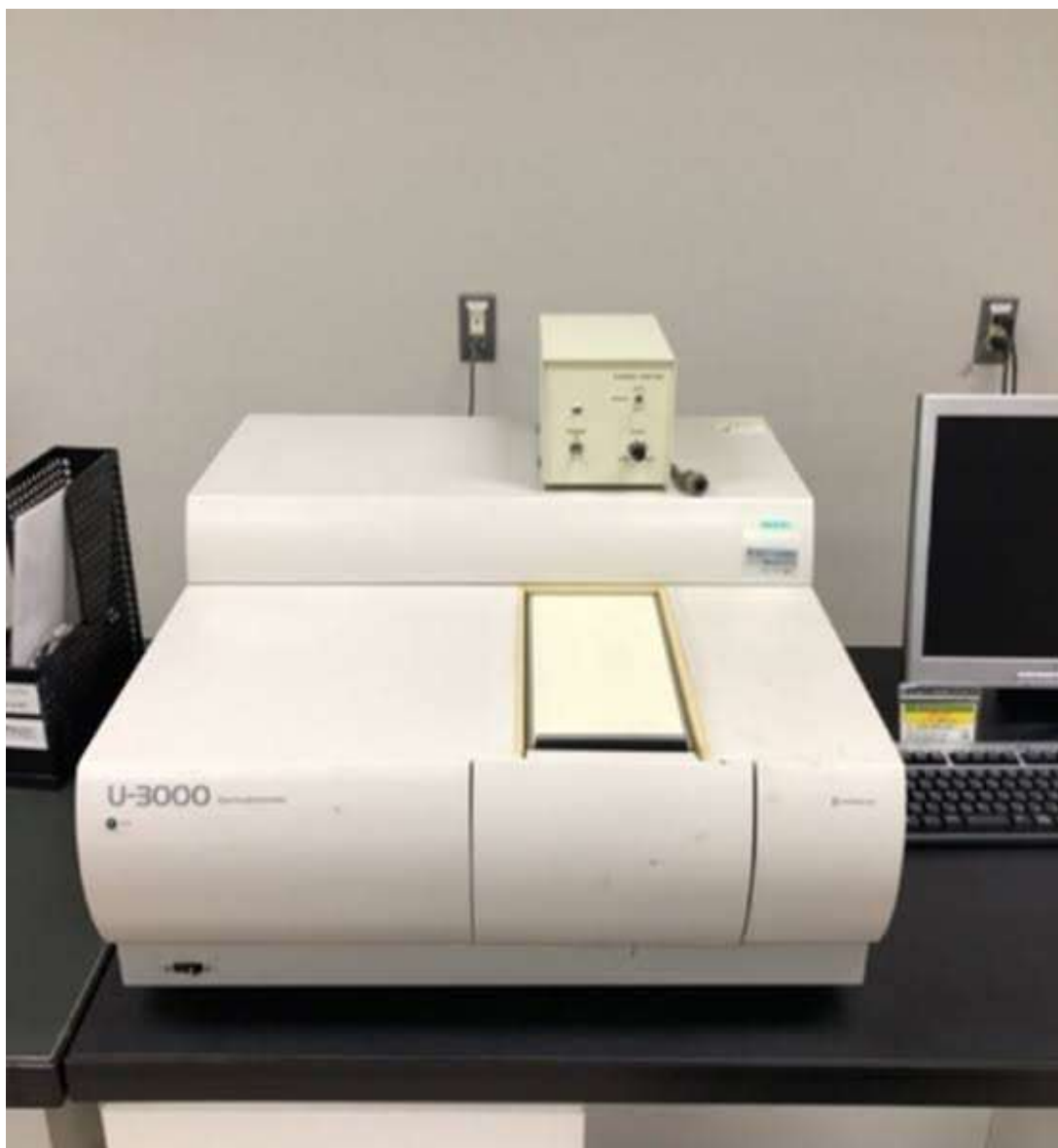


Figure 3.6: Spectrophotomètre UV-Vis Hitachi-U 3000.

1.1.4- Micro-Spectrométrie Raman :

Lorsqu'un échantillon est soumis à une onde électromagnétique monochromatique, une partie des photons est réfléchi par l'échantillon, une autre partie est absorbée. Les photons qui ont été absorbés peuvent alors interagir avec les molécules qui constituent l'échantillon et donner lieu à un phénomène de diffusion.

1.1.4.1-principe :

Du rayonnement dans toutes les directions de l'espace :

- Certains photons diffusent à la même longueur d'onde que le faisceau incident, on parle alors de diffusion élastique (environ 1 photon sur 10000). Dans ce cas il n'y a pas eu d'échange d'énergie avec la matière, on appelle cette diffusion, la diffusion Rayleigh.
- Occasionnellement, des photons diffusent inélastiquement (environ 1 photon sur 10⁶) avec une légère perte d'énergie correspondant à une transition vibrationnelle. Ce phénomène est appelé effet Raman (découvert expérimentalement par C.V. Raman en 1928 [8]). La différence entre la longueur d'onde excitatrice et la longueur d'onde d'émission peut être reliée aux fréquences de vibration des molécules elles-mêmes caractéristiques de la molécule.

Le passage d'un état d'équilibre vers un état d'énergie virtuel puis le retour peut conduire à trois cas, la diffusion Rayleigh sans changement d'énergie et deux types de pics (raies spectrales) de faible intensité due à l'effet Raman (figure 3.7).

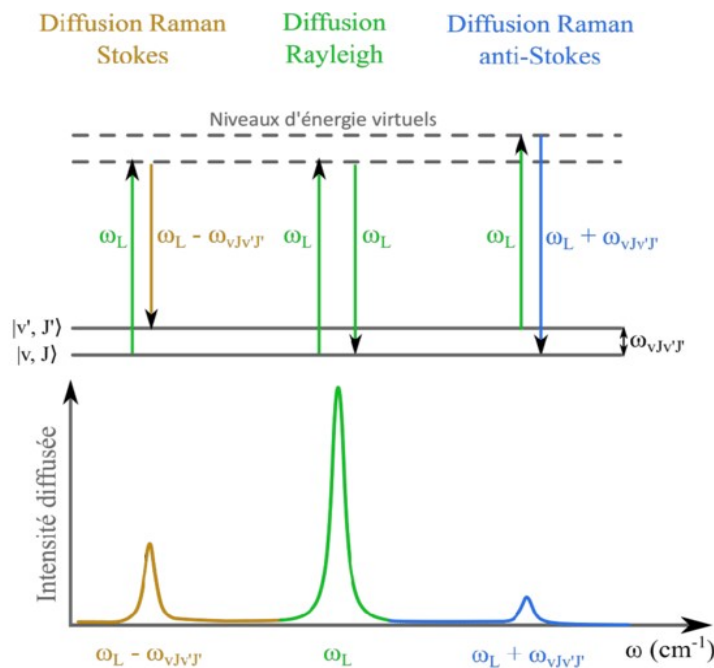


Figure 3.7 : Transitions électroniques conduisant à la diffusion Raman.

S'agissant d'un processus intrinsèquement très faible ceci justifie l'utilisation d'une source lumineuse intense telle qu'un laser. Il faut relever le fait que pour qu'une diffusion Raman puisse se faire il faut que la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule .

1.1.4.2-Appareillage:

L'appareil de Raman, également connu sous le nom de spectromètre Raman, est un instrument utilisé pour effectuer des mesures de spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation des matériaux qui exploite la diffusion inélastique de la lumière L'appareil de Raman peut être utilisé dans de nombreux domaines, tels que la chimie, la physique, la biologie, les sciences des matériaux et les sciences pharmaceutiques.



Figure 3.8 : Micro-Spectrométrie Raman

2-Généralité sur les colorants :

Nous vivons dans un monde où tout est coloré ,notre nourriture ,nos cosmétiques, nos vêtements, nos médicaments et plus encore. Par rapport aux colorants naturels, ces colorants de viennent de plus en plus des colorants synthétiques en raison de leur facilité de synthèse, de leur grande variété et de couleurs de leur vitesse de production rapide. Aujourd'hui, les colorants synthétiques sont une véritable industrie, la capitale de la chimie moderne. Chaque année ,La production mondiale de ces colorants synthétiques est estimée à 800 000 t.an-1. Certains de ces colorants, environ 140 000 t.an-1, sont libérés lors des étapes de fabrication et de coloration des tissus [9] .

2.1- Définition Un colorant :

Un colorant est un matériau auto-colorant qui peut être immobilisé sur un support. La couleur des différentes substances est moins ou plus liée à leur composition chimique. Les colorants sont divisés en deux grandes catégories :les colorants produits par synthèse chimiques les colorants naturels "issus de matières minérales ou organiques" [9] . Généralement, les colorants consistent en un ensemble d'aux éphores, de structures aromatiques de chromophores .

2.2- Classification des colorants :

Généralement il existe deux modes de classification des colorants une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir....) et Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants, Les colorants sont également classés comme cationiques, azoïque, anioniques en fonction de la charge ionique des molécules de colorant. Les cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques.

2.2.1-Les colorants acide ou anionique :

Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements carboxylates ou sulfonâtes. Ils sont appliqués sur quelques fibres acryliques modifiée set sur des fibres animales telles que soie et laine .Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons qu'elles entre les groupes d'ammonium de la fibre et les anions sulfonâtes. La figure 3.9 représente un exemple de ces colorants.

Exemple :

Méthyle d'orange : ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$)

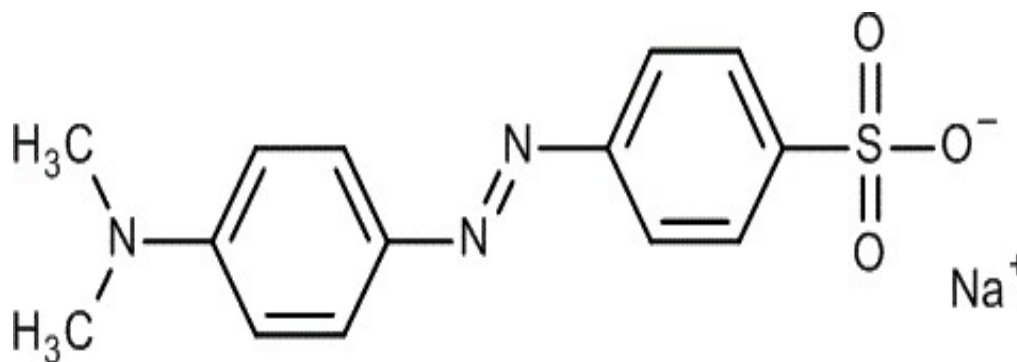


Figure 3.9: Structure chimique du méthyle d'orange (MO)

2.2.2-Les colorants basique ou cationique :

Les colorants cationiques ou basiques (Figure 3.10) sont des sels d'amines organiques. Ils établissent des liaisons solides avec les fibres et ils sont solubles dans l'eau. De nombreux colorants basiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Leurs manipulations doivent se faire correctement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur de polyester modifiés et certains types de polyamides.

Exemple :

Le vert brillant :

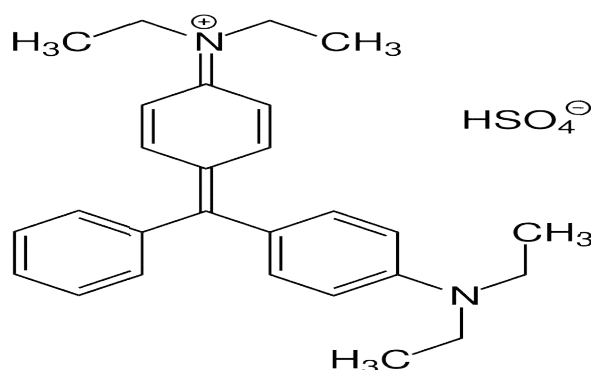


Figure 3.10 : la structure de vert brillant

2.2.3-Les colorants réactifs :

Ce type de colorant est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides. Un exemple représentatif de cette famille est illustré sur la figure (3.11) .

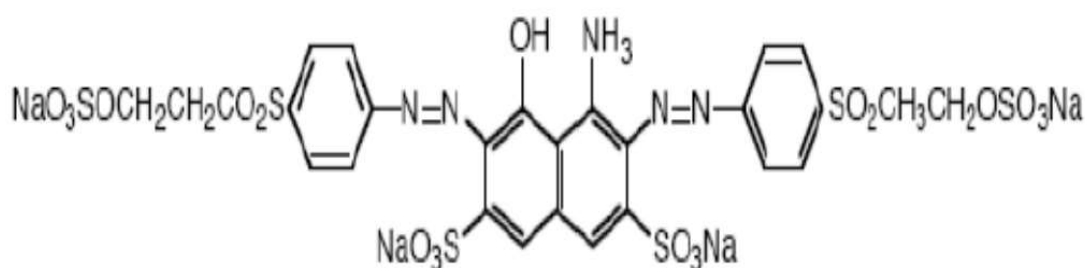


Figure 3.11: Structure du Noir Réactif

2.2.4-Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Ce type de colorants est insoluble. Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base di azotée et un agent de couplage .Cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manières générales sur les fibres cellulosiques.

2.2.5-Les colorants de cuve :

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ le colorant sous sa forme. In soluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre (figure 3.12).

Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques(notamment le coton) et les fibres animales.

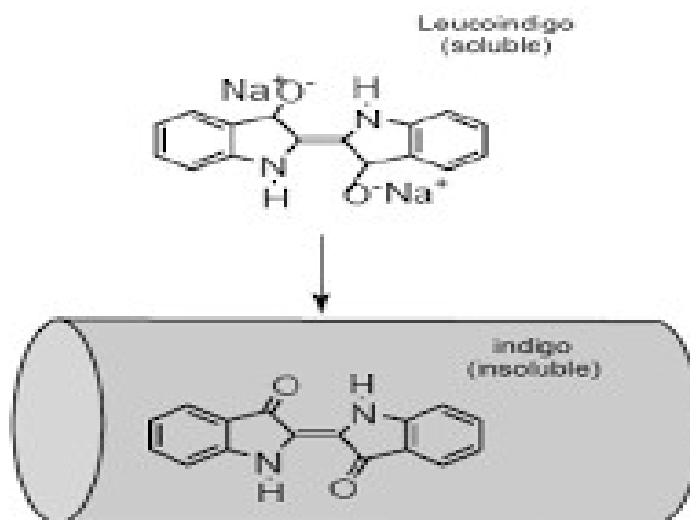


Figure 3 .12 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble

2.2.6-Les colorants directs ou substantifs :

Il s'agit de colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur...).

Ce sont les moins chers des colorants utilisés pour teindre les fibres cellulose qu'es ,comme le coton.

2.2.7-Les colorants à mordant :

Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixé après un traitement préalable sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie industrie elle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome.

3-Modélisation des nano-composites :

Actuellement, il n'existe pas de modèle mécanique adapté pour les nano-composites en raison notamment des effets d'interface amplifiés et de la présence de phénomènes d'agréation. Les rôles de la morphologie et du mode de répartition au sein de la matrice sont mal connus et il est difficile de prévoir leurs propriétés mécaniques ou thermiques en fonction du degré d'exfoliation.

D'après les travaux réalisés à ce jour, on observe, à l'état vitreux, une évolution régulière du module avec la fraction de renfort et une faible influence de la taille « nano » des charges. Dans ce domaine vitreux, on arrive à des prédictions correctes avec des approches mécaniques classiques. Par contre, à l'état caoutchouteux, le module dépend de la dispersion des renforts, des interactions charge/matrice et des propriétés du réseau de charges. Dans ce cas, il y a peu de modèles mécaniques existants. La modélisation doit prendre en compte le nombre de contacts, qui dépend de la forme des particules et de la mise en œuvre, et la nature des liens entre les charges (interactions charge/matrice et charge/charge). Plusieurs approches sont en cours de développement pour étudier l'effet de ces différents paramètres.

4-Comparaison entre deux travaux scientifique dans le domaine des nanocomposites:

- Le premier article est réalisé par Hamdi Ali et al :

Environmental Science and Pollution Research
<https://doi.org/10.1007/s11356-023-26422-6>

RESEARCH ARTICLE



A novel biosynthesis of MgO/PEG nanocomposite for organic pollutant removal from aqueous solutions under sunlight irradiation

Hamdi Ali Mohammed Mohammed^{1,2} · Meneceur Souhaila^{1,2} · Laouini Salah Eddine^{1,2} · Gamil Gamal Hasan¹ · Iman Kir^{1,2} · Mohammed Sadok Mahboub³

Received: 9 November 2022 / Accepted: 8 March 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract

The novel synthesis of MgO from *Laurus nobilis* L. leaves was prepared using the green synthesis method. It is using direct blending process to decorate MgO/PEG nanocomposite to enhance the photodegradation properties and examine its physical properties using diverse characterization techniques, including XRD, FTIR, SEM, EDX, and UV–Vis. X-ray diffraction reveals a cubic phase of MgO with a 37-nm grain size. SEM images confirm spherical nanoparticles with a diameter size of 22.9 nm. The optical energy gap of MgO NPs was 4.4 eV, and the MgO/PEG nanocomposite was 4.1 eV, which made it an efficient catalyst under sunlight. The photocatalytic activity of Rose Bengal (RB) and Toluidine Blue (TB) dyes at 5×10^{-5} mol/l dye concentration indicates excellent degradation efficiencies of 98% and 95% in 120 min, respectively, under sunlight irradiation. MgO/PEG is an excellent candidate nanocomposite for applications of photodegradation and could be used for its potential capability to develop conventionally used techniques.

- Le deuxième travail est réalisé par Imane Kir et al :

Biomass Conversion and Biorefinery
<https://doi.org/10.1007/s13399-023-03985-5>

ORIGINAL ARTICLE



Biosynthesis and characterization of novel nanocomposite ZnO/BaMg₂ efficiency for high-speed adsorption of AZO dye

Iman Kir^{1,2} · Salah Eddine Laouini^{1,2} · Souhaila Meneceur^{1,2} · Abderrhmane Bouafia^{1,2} · Hamdi Ali Mohammed Mohammed^{1,2}

Received: 20 December 2022 / Revised: 10 February 2023 / Accepted: 20 February 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract

In this study, a new ZnO/BaMg₂ nanocomposite was synthesized, using the green synthesis method in which lemon peel extract was used as a reducing agent to form ZnO/BaMg₂ nanocomposites. The synthesized nanoparticles were characterized by visible and ultraviolet light spectroscopy showing absorption peaks at around 277 nm. The chemical bond configurations of ZnO/BaMg₂ were confirmed by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy analyses. The results of X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the formation of a hexagonal crystal structure, and the particle SEM analyses showed irregular shapes around 35.89 nm for the synthesized nanoparticles. The catalytic activity of synthesized ZnO/BaMg₂ in the decomposition of methyl orange (MO) and rose bengal (RB) dyes was studied by visible and UV–vis spectroscopy and compared with the catalytic activity of ZnO NPs. The decolorization ratios of both dyes for ZnO/BaMg₂ composite were 90.2% and 98.71% of RB and MO, respectively, while for ZnO NPs 75.57% of MO and 88.69% of RB within 120 min.

On va faire une comparaison entre les deux travaux:

Tous d'abord on va commencer par la méthode de travail de **Mr Hamdi et al** :

- Faire une Synthèse verte de MgO sur les feuilles de *Laurusnobilis* L, puis décorez PEG pour augmenter l'activité photocatalytique. NP MgO et MgO.
- Le PEG a été caractérisé par spectroscopie XRD, SEM, EDX, UV-Vis et FTIR. L'UV-Vis montre des différences d'énergie 4,5eV pour MgO, réduit à 4,1 eV après la décoration de MgO et PEG.
- SEM montrant des nanoparticules sphériques avec un diamètre moyen de 22,9 nm.
- De plus, les mélanges MgO/PEG sont bien photodégradables.
- Le bleu de Bengale et de toluidine atteignent respectivement 98% et 95%, en 120 min. MgO/PEG a démontré sa capacité à purifier.

Ensuite on va voir la méthode de **Mme Kir et al** :

- Dans cet article, un nouveau bio nano composite ZnO /BaMg₂ a été synthétisé à l'aide d'extrait de zeste de citron.
- Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les propriétés chimiques et physiques de nano composites ZnO /BaMg₂, tels que FTIR,UV, XRD, SEM et EDS.
- Les résultats de la caractérisation ont indiqué que la biosynthèse des nanoparticules de ZnO/BaMg₂a:
La taille des cristaux est de 35,89 nm et la bande interdite d'énergie est de 2,40 (eV).
- les colorants ont été éliminés sous la lumière du soleil en utilisant des nano composites ZnO/BaMg₂ comme agents réducteurs %90,2 et 98,71 % pour RB et MO, respectivement.

5-Discussion :

Mr Hamdi et al a utilisent le processus de mélange direct pour décorer le nanocomposite MgO/PEG afin d'améliorer les propriétés de photo catalyse et d'examiner ses propriétés physiques en utilisant des techniques de caractérisation XRD, FTIR, SEM, GDX et UV_VIS pour détecter l' activité photo catalytique des colorants (RB et TB) par filtration, où la concentration indiquait des colorants à d'excellentes efficacités de dissolution de 98 % et 95 % à 120 minutes et montre des eV pour MgO, réduit à 4,1 eV après la décoration de MgO et 4,5différences d'énergie PEG.

Par contre **Mm kir et al** a utilisé l'extrait de zeste de citron comme agent réducteur pour la formation de Zn/BoMg en utilisant des techniques de caractérisation XDR, FTIR, SEM, EDX et UV_VIS par chauffage pour détecter l'activité catalytique du complexe Zn/BoMg dans la décomposition du colorant (Mo) et (RB) à 90,2 % de concentration et 98,71 %.dans les 120 minutes avec une meilleur résultat d'énergie de 2,40 (eV).

CONCLUSION GENERALE

Les matériaux nano composites possèdent des propriétés et des applications très intéressantes, mais le progrès technologique fait que ces matériaux nécessitent des améliorations dans leur propriétés afin de suivre cette évolution et de remplir les critères attendus selon l'application. C'est pourquoi, dans cette synthèse bibliographique autour des nano composites, on s'était intéressé aux méthodes de leur synthèse, à savoir : Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution, mélange dans le Polymérisation in-situ, et polymère fondu. Ainsi qu'aux différentes méthodes de caractérisations leurs applications, et leurs propriétés.

Références :

- [1]. Le Quéré, J. L., & Semon, E. Le couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (CPG/IRTF) dans l'analyse des acides gras d'origine biologique. *Analisis Mag*, 1998, vol. 26, p. M40-M44
- [2] VALDES, Leopoldo B. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 1954, vol. 42, no 2, p. 420-427.
- [3] Regourd, M., & Hornain, H. Applications de la microscopie électronique à balayage. *Revue des matériaux de construction*, 1975, no 693.
- [4] Paqueton, H., & Ruste, J. Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 2006, no P865v2.
- [5] Bouabida, Chahra. Synthèse et caractérisation de nanocomposites par polymérisation de la N-Ethylaniline at l'aniline avec différentes méthodes. 2017. Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli de Mascara.
- [6] Perkampus, H. H. *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media. 2013.
- [7] Yanguì, Aymen. Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche. 2016. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay (ComUE)
- [8] Singh, R., C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. *Physics in Perspective*, 2002, 4: p. 399-420.
- [9] Manssour H.B et al. La colorante textile source de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Journal of Water Science*, 21,2011, 209-238.